Untersuchungen zur Flüssigphasenoxidation von p-Xylol

Zum Einfluß des Stoffübergangs
»Gas/Flüssigkeit« auf die
Produktverteilung und Kinetik der
Oxidation von Alkylaromaten

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Reinhard Jacobi

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0036

Untersuchungen zur Flüssigphasenoxidation von p-Xylol

Zum Einfluß des Stoffübergangs
»Gas/Flüssigkeit« auf die
Produktverteilung und Kinetik der
Oxidation von Alkylaromaten

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Reinhard Jacobi

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am: 5.07.1982

Mündliche Prüfung am: 23.07.1982

Referent: Prof. Dr. M. Baerns

Korreferent: Prof. Dr. W. R. Roth

In Dankbarkeit gewidmet

meinen Eltern

und meiner Frau Bärbel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1979 bis Juni 1982 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung.

Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Transportlimitierung bei der Sauerstoffübertragung an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit auf die Produktverteilung und Kinetik der Oxidation von p-Xylol untersucht. Dabei interessierte besonders, ob und in welchem Maße die Bildung unerwünschter Nebenprodukte auf einer solchen Stoffübergangslimitierung beruht. Die Oxidation erfolgte bei niedriger Katalysatorkonzentration (10^{-3} mol/kg Kobaltnaphthenat) in unpolarem bzw. lediglich schwach polarem Medium (p-Xylol, Chlorbenzol und Benzoesäuremethylester) bei Sauerstoffpartialdrücken von 0.1 bis 3.3 bar und Xylolausgangskonzentrationen zwischen 1.95 und 9.1 mol/kg sowie einer Reaktionstemperatur von 100 °C. Damit während der radikalisch ablaufenden Reaktion rasch ein quasistationärer Zustand erreicht wurde, wurden jeweils 3 Ma. % p-Toluylaldehyd, bezogen auf das eingesetzte p-Xylol, der Reaktionsmischung zugesetzt.

2. Zur Durchführung der Umsetzungen wurde ein mit einem Turbinenrührer ausgestatteter Rührkesselreaktor, in dem die flüssige Reaktionsmischung kontinuierlich von einer sauerstoffhaltigen Gasmischung durchströmt wurde, eingesetzt. Die Konzentration der entstandenen Reaktionsprodukte und des Xylols wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit hochdruckflüssigkeitschromatografisch ermittelt. Der zeitliche Sauerstoffverbrauch der Reaktion wurde kontinuierlich mit Hilfe eines Sauerstoffanalysators gemessen.

3. Bei der Oxidation entstand überwiegend p-Toluylsäure, daneben bildeten sich in unterschiedlichen Anteilen Terephthalsäure sowie die zu den Carbonsäuren führenden Zwischenprodukte p-Toluylalkohol, p-Toluylaldehyd, Terephthaldialdehyd und Terephthalaldehydsäure; darüber hinaus wurden durch Abbau einer Methylgruppe des Xylols Toluol und in weiteren Nebenreaktionen die mehrkernigen Reaktionsprodukte p-Toluylsäureanhydrid und p-Toluylsäure-p-toluylester gebildet. Während die Bildung des Hauptoxidationsprodukts Toluylsäure vom Sauerstoffpartialdruck weitgehend unabhängig war, war dies bei Toluol, Toluylsäuretoluylester und Toluylsäureanhydrid nicht der Fall: Mit fallendem Sauerstoffpartialdruck und

damit sinkendem Sauerstoffgehalt der Reaktionslösung nahmen die Konzentrationen von Ester und Anhydrid deutlich zu, die des Toluols deutlich ab.

4. Die unterschiedlichen Produktverteilungen, die bei hohen und niedrigen Sauerstoffkonzentrationen in der Flüssigkeit erhalten wurden, werden folgendermaßen gedeutet: Im wesentlichen laufen Reaktionen von $RCH_2^{\bullet}$- und $R\dot{C}O$-Radikalen ab, die unter Sauerstoffanlagerung und anschließender Wasserstoff-Abstraktion vom Kohlenwasserstoffsubstrat peroxidische Verbindungen bilden

$$RCH_2^{\bullet}\ (R\dot{C}O) + O_2 \longrightarrow RCH_2OO^{\bullet}\ (RCO_3^{\bullet}) \quad (1)$$

$$RCH_2OO^{\bullet}\ (RCO_3^{\bullet}) + RCH_3\ (RCHO) \longrightarrow RCH_2OOH\ (RCO_3H) + RCH_2^{\bullet}\ (R\dot{C}O) \quad (2)$$

und mit diesen reagieren können

$$RCH_2OO^{\bullet} + RCH_2OOH \longrightarrow RCH_2OOH + \dot{R}CHOOH \longrightarrow RCHO + {}^{\bullet}OH \quad (3)$$

$$RCO_3^{\bullet} + RCO_3H \longrightarrow RCO_2H + O_2 + RCO_2^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + CO_2 \quad (4)$$

$$R^{\bullet} + RCH_3 \longrightarrow R\text{-}H + RCH_2^{\bullet} \quad (5)$$

wodurch im einen Fall p-Toluylaldehyd (Schritt 3) und im anderen Toluol (Schritte 4 und 5) resultiert. Kobaltnaphthenat reagiert ebenfalls mit den peroxidischen Verbindungen, wobei aus dem Persäurezerfall 4-Methylbenzcarboxy-Kobaltnaphthenat hervorgeht

$$RCO_3H + Co^{II} \longrightarrow (RCO_2)Co^{III} + {}^{\bullet}OH \quad (6)$$

Die Kobaltspezies $(RCO_2)Co^{III}$ setzt sich entweder mit abstrahierbarem Wasserstoff zu p-Toluylsäure oder mit freien $RCH_2^{\bullet}$- bzw. $R\dot{C}O$-Radikalen zu Anhydrid bzw. Ester um

$$(RCO_2)Co^{III} + RCHO\ (RCH_3) \longrightarrow R\dot{C}O\ (RCH_2^{\bullet}) + Co^{II} + RCO_2H \quad (7)$$

$$(RCO_2)Co^{III} + R\dot{C}O\ (RCH_2^{\bullet}) \longrightarrow RCO_2COR\ (RCO_2CH_2R) + Co^{II} \quad (8)$$

Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen überwiegen die sauerstoffverbrauchenden Reaktionen der $RCH_2^{\bullet}$- und RCO-Radikale (Schritt 1) im gesamten Flüssigkeitskern, während sie sich bei Transportlimitierung zur Phasengrenze verlagern und im Kern der Flüssigkeit die Reaktionen der genannten Radikale mit dem Kobaltkomplex (Schritt 8) stärker zum Tragen kommen.

5. Die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit nahm mit der p-Xylolkonzentration zu; ansteigender Sauerstoffpartialdruck führte zunächst zu einer Zunahme der Geschwindigkeit, um dann jedoch ein Maximum zu erreichen.

Die Kinetik des Xylolverbrauchs kann unter Bedingungen, bei denen der Reaktionsablauf nicht durch Stoffübertragungsvorgänge limitiert ist, wie folgt beschrieben werden:

$$r_{pX} = k \cdot c_{pX}^2$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k = 2.6\ 10^{-4}$ kg/mol min und die Reaktionsordnung $n = 2$ wurden mit Hilfe einer Parameterschätzung durch nichtlineare Regression nach dem Gauß-Newton-Verfahren ermittelt. Die zweite Ordnung in p-Xylol entspricht dem über das allgemeine Reaktionsschema für Stofftransport-unbeeinflußte Radikalreaktionen ableitbaren Ansatz

$$r_{pX} = \frac{n \cdot k_p^2}{f \cdot 2 \cdot k_t} \cdot c_{pX}^2$$

Anhand der Literaturdaten von k_p und k_t wurde ein Verhältnis n:f von etwa 3.3 bis 4.5 abgeschätzt, das darauf schließen läßt, daß der Katalysator sowohl an Redox-Reaktionen mit peroxidischen Verbindungen teilnimmt als auch direkt mit dem Kohlenwasserstoff über seine dreiwertige Oxidationsstufe reagiert.

Für den Fall, daß die chemische Reaktion weitgehend durch die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung limitiert wird, gilt:

$$r_{pX} = (p_{O_2}/He)/(1/ak_L + 1/k \cdot c_{pX})$$

Diesem Geschwindigkeitsausdruck liegt die Kinetik der chemi-

schen Reaktion, die aus dem allgemeinen Reaktionsschema für Stofftransport-beeinflußte Radikalreaktionen abgeleitet werden kann, zugrunde

$$r_{pX} = \frac{2 \cdot k_a \cdot k_p}{k_t} \cdot c_{O_2} \cdot c_{pX}$$

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Stand des Wissens - Literaturauswertung	3
1.1.1	Mechanismus der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen	3
1.1.2	Unterschiede der p-Xylol-Oxidation in polaren und unpolaren Lösungsmitteln	16
1.1.3	Kinetik der Kobalt-katalysierten Oxidation von p-Xylol	17
1.2	Stofftransportvorgänge bei der Flüssigphasenoxidation und ihre Wechselwirkungen mit der chemischen Kinetik	20
1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturauswertung und Problemstellung der eigenen Arbeit	25
2.	Untersuchungsmethodik	27
2.1	Experimentelle Methodik	27
2.2	Auswertung der Meßergebnisse	29
3.	Versuchsapparatur und experimentelle Durchführung	30
3.1	Versuchsapparatur	30
3.2	Versuchsdurchführung	33
3.3	Analytik	33
3.4	Verwendete Materialien	40
3.5	Fehlerbetrachtung	40
4.	Experimentelle Ergebnisse	42
4.1	Zielsetzung der durchgeführten Experimente und ihre Bedingungen	42
4.2	Ermittlung des kinetisch- und diffusionsbestimmten Bereiches der Reaktion	44
4.3	Reaktion zwischen p-Toluylsäure, p-Toluylalkohol und p-Toluylaldehyd	47

		Seite
4.4	Reaktionen peroxidischer Verbindungen	49
4.4.1	Reaktionen der Pertoluylsäure	49
4.4.2	Reaktionen des p-Xylolhydroperoxids	49
4.5	Abhängigkeit der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck	50
4.6	Produktverteilungen der Kobaltnaphthenat-katalysierten p-Xyloloxidation in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Umsatz	54
5.	Kinetik der p-Xyloloxidation	60
5.1	Kinetische Modellierung der p-Xyloloxidation im kinetisch bestimmten Bereich der Reaktion	60
5.2	Kinetische Modellierung der p-Xyloloxidation im diffusionsbestimmten Bereich der Reaktion	65
6.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	75
6.1	Ablauf der durch Kobaltnaphthenat-katalysierten Oxidation von p-Xylol	75
6.2	Abhängigkeit der Produktverteilung von Sauerstoffpartialdruck und Xylolkonzentration	81
	Symbolverzeichnis	93
	Literaturverzeichnis	95
	Anhang	98

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Flüssigphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen durch molekularen Sauerstoff bildet die Grundlage vieler petrochemischer Prozesse zur Erzeugung sauerstoffhaltiger Produkte. So werden beispielsweise Phenol und Aceton aus Isopropylbenzol, Adipinsäure aus Cyclohexan und Terephthalsäure aus p-Xylol produziert /1-3/. Seitdem es in den 40er Jahren gelang, aus Terephthalsäure und Äthylenglykol Polyesterfasern herzustellen /4/, hat die Terephthalsäure großtechnische Bedeutung erlangt.

Bei der durch gelöste Kobaltsalze katalysierten Oxidation von flüssigem p-Xylol mit Sauerstoff entstehen je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedlichen Anteilen die Carbonsäuren p-Toluylsäure und Terephthalsäure sowie zu den Carbonsäuren führende Zwischenprodukte wie z.B. p-Toluylaldehyd und Terephthalaldehydsäure; ferner können durch Abbau einer Methylgruppe des Xylols Toluol und in Nebenreaktionen mehrkernige Reaktionsprodukte wie beispielsweise p-Toluylsäureanhydrid gebildet werden.

Die technische Durchführung der p-Xyloloxidation erfolgt heutzutage in zwei unterschiedlichen Verfahrensvarianten. Aufgrund ihrer in etwa gleichen Wirtschaftlichkeit finden beide Verfahren nebeneinander Anwendung.

Beim zweistufigen Verfahren verläuft die Oxidation des Xylols mittels Luftsauerstoff in unpolarem Kohlenwasserstoffmedium in Gegenwart niedriger Konzentrationen ($\leq 10^{-3}$ mol/l) von Kobalt- und/oder Mangannaphthenat weitgehend nur bis zur p-Toluylsäure. Die Polarität der Folgeprodukte des Xylols vermindert sehr stark den Angriff der noch bestehenden Methylgruppe durch Sauerstoff. Erst nach Verestern der Carboxylgruppe kann die zweite Methylgruppe weiteroxidiert werden /5/. Bei Temperaturen von 140 bis 190 °C und Drücken kleiner 10 bar werden ca. 85 % Terephthalsäuredimethylester bezogen auf das eingesetzte p-Xylol erzeugt.

In der einstufigen Variante findet die Oxidation in Essigsäure statt, mit hohen Konzentrationen ($\geq$ 0.1 mol/l) an Kobalt- und/oder Manganacetat und in Gegenwart von Metallbromiden /6-9/. Die angewandten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 160 und 200 °C; als Oxidationsmittel wird Luft unter einem Druck von

10 bis 30 bar benutzt, wobei ca. 90 bis 95 % des eingesetzten p-Xylols direkt zu Terephthalsäure umgesetzt werden.

Von wesentlicher Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit der genannten Verfahren ist eine hohe Raumzeitausbeute und eine möglichst selektive Umsetzung des p-Xylols zu den Carbonsäuren. Der Parameter, der einen maßgebenden Einfluß auf die Selektivität und Geschwindigkeit der Reaktion ausübt, ist die Sauerstoffkonzentration der Lösung. Diese hängt vom Sauerstoffpartialdruck, von der Löslichkeit und von dem Verhältnis der Geschwindigkeit des Stoffübergangs zur Reaktionsgeschwindigkeit ab.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei niedriger Katalysatorkonzentration in unpolarem Kohlenwasserstoffmedium die Kinetik der Xylolumsetzung sowie die erzielbaren Produktverteilungen im Bereich hoher und im Bereich niedriger Sauerstoffkonzentrationen, bei denen die chemische Reaktion durch die Sauerstoffübertragung an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit limitiert wird, untersucht. Zur Interpretation der auftretenden Produktverteilungen wurden auch mechanistische Betrachtungen über den Reaktionsablauf angestellt.

Nachfolgend wird zunächst ein Überblick über den gegenwärtigen Kenntnisstand der Flüssigphasenoxidation von Alkylaromaten gegeben und daraus die Problemstellung dieser Arbeit im einzelnen begründet. Die angewandte Untersuchungsmethodik wird in Kapitel 2 behandelt. Die Durchführung der experimentellen Arbeiten sowie Versuchsapparatur und die zur Ermittlung der Meßergebnisse eingesetzte Analytik werden in Kapitel 3 beschrieben. Einführend zu der Hauptuntersuchung wurde experimentell festgestellt, in welchem Bereich der Reaktionsbedingungen der Reaktionsablauf durch Stofftransportvorgänge bestimmt und die Produktverteilung beeinflußt wird. Aus den unter Ausschluß der Einwirkung von Transportvorgängen erhaltenen experimentellen Ergebnisse, d. h. Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Produktverteilung in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Umsatz wird abgeleitet, in welcher Weise Stofftransportvorgänge Einfluß auf die Selektivität der Reaktion nehmen.

1.1 Stand des Wissens - Literaturauswertung

Über die Flüssigphasenoxidation von Alkylaromaten in Essigsäure in Gegenwart hoher Katalysatorkonzentrationen und unter Zusatz von Metallbromiden gibt es eine große Zahl von Forschungsarbeiten. Mechanismus und Kinetik der Reaktion in unpolarem Medium mit geringen Mengen katalytisch wirkender Metallsalze wurden jedoch nur vereinzelt bearbeitet, zudem wurden überwiegend nur Teilschritte der Reaktion behandelt. Die bisher bekanntgewordenen Ergebnisse zum Reaktionsmechanismus und zur Kinetik der p-Xyloloxidation in polarem und unpolarem Medium werden im folgenden vorgestellt.

1.1.1 Mechanismus der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Ariko et al. /10/ untersuchten den Kettenstart der p-Xyloloxidation in Chlorbenzol bei Temperaturen von 75 bis 90 °C sowie Katalysatorkonzentrationen von 0.1 bis $0.6 \cdot 10^{-4}$ mol/l an Kobaltcaprylat und Sauerstoffkonzentrationen von 0 bis $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l in der Reaktionslösung. Sie beobachteten eine lineare Abhängigkeit der mittels Inhibitormethode[1)] bestimmten Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale (r'_{Rad}) von der Substrat-, Katalysator- und Sauerstoffkonzentration, die durch den Geschwindigkeitsansatz

$$r'_{Rad} = k \cdot c_{pX} \cdot c_{CoK_2} \cdot c_{O_2}$$

beschrieben werden konnte. Die Bildung freier Radikale in Abwesenheit von Sauerstoff (r''_{Rad}) führten sie auf den katalytischen Zerfall von in analytisch nicht erfaßbaren Mengen vorhandenem Hydroperoxid zurück. Aus den Meßergebnissen schlossen sie,

---

1) Bei der Inhibitormethode wird die Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen aus der Verbrauchsgeschwindigkeit eines Inhibitors bestimmt. Inhibitoren, wie beispielsweise aromatische Phenole und Amine, reagieren mit den freien Radikalen unter H-Abstraktion von ihrem Heteroatom, die wesentlich leichter als beim Kohlenwasserstoff erfolgt, und unter Rekombination zu molekularen Produkten, ohne Radikalketten fortzupflanzen.

daß die gesamte Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale (r_{Rad}) sich aus der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Katalysator, Sauerstoff und Kohlenwasserstoff (r'_{Rad}) sowie der Geschwindigkeit des katalytischen Zerfalls peroxidischer Produkte zusammensetzt (r''_{Rad}). Für die Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale ermittelten die Autoren eine Geschwindigkeitskonstante von k = 0.018 l^2/mol^2 s (80 °C) und eine Aktivierungsenergie von 68.2 ± 2.1 kJ/mol; bei 100 °C beträgt r_{Rad} = 2.91 10^{-5} mol/l·s. Anhand ihrer Kinetik schlugen sie folgenden Mechanismus vor:

Sauerstoff-Aktivierung durch Komplexbildung mit Kobalt(II)caprylat (CoK_2)

$$CoK_2 + O_2 \rightleftharpoons CoK_2^{\delta+}\cdots O_2^{\delta-} \qquad (1)$$

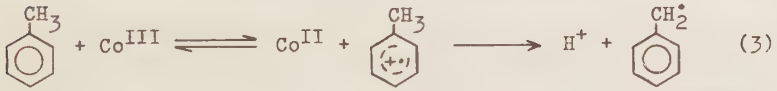
und anschließender Abreaktion des Komplexes mit dem Substrat unter Erhalt oder Bruch der peroxidischen Bindung

$$CoK_2^{\delta+}\cdots O_2^{\delta-} + R\text{-}H \rightarrow \begin{cases} CoK_2OOH + R^\bullet \\ CoK_2OH + R\text{-}O^\bullet \end{cases} \qquad (2)$$

In der Literatur sind zahlreiche Übergangsmetalle bekannt, die stabile Sauerstoff-Komplexe der postulierten Art bilden und viele davon enthalten den Sauerstoff reversibel gebunden /11/. Es gibt jedoch keinen eindeutigen Beweis für die Ketteninitiierung von Oxidationsreaktionen über einen Sauerstoff-Aktivierungs-Mechanismus, da die Reaktion mit Sauerstoff im System $RH/O_2/M^{2+}$ durch die wesentlich schnellere Reaktion des entstandenen Hydroperoxids mit M^{2+} überlagert wird /11,12/, die ebenfalls zu freien Radikalen führt, (auf die Geschwindigkeit des Hydroperoxidzerfalls wird später noch eingegangen).

Eine andere Art der Radikalbildung schlagen Heiba et al. /13/ bei hohen Kobaltkonzentrationen (0.16 mol/l) und in polarem Medium (Essigsäure) vor: Kobalt soll in seiner höchsten Wertigkeitsstufe Kohlenwasserstoffe in Radikale überführen. Sie maßen unter Sauerstoffausschluß die Verbrauchsgeschwindigkeit verschiedener Toluolderivate und trugen sie in einem Hammett-Diagramm gegen σ^+ auf. Aus der Korrelation zwischen r_{KW} und σ^+ erhielten sie einen Wert von - 2.4 für ρ. Aufgrund dieses niedrigen Wertes nahmen sie an, daß der Benzolkern im Übergangszustand

eine positive Ladung tragen müsse und formulierten daher folgenden Mechanismus:



(3)

Zwei Reaktionswege werden in neuerer Zeit für die Erzeugung von Radikalen aus der direkten Wechselwirkung zwischen dem Metall in seiner höchsten Wertigkeitsstufe und dem Kohlenwasserstoff diskutiert /14/:

a) Elektronentransfer

$$RH + M(OAc)_3 \rightleftharpoons [RH]^{+\bullet} + M(OAc)_2 + AcO^- \quad (4a)$$

$$[RH]^{+\bullet} \longrightarrow R\bullet + H^+ \quad (4b)$$

b) Elektrophile Substitution

$$RH + M(OAc)_3 \rightleftharpoons RM(OAc)_2 + HOAc \quad (5a)$$

$$RM(OAc)_2 \longrightarrow R\bullet + M(OAc)_2 \quad (5b)$$

OAc = Acetat

Das Ergebnis ist eine 1-Elektronen Reduktion des Metalls unter Bildung des Substrat-Radikals R. und ist in beiden Prozessen gleich. Sowohl die Geschwindigkeit der Elektronentransfer- als auch die der Elektrophilen-Substitutions-Reaktion hängen von dem Ionisationspotential des Substrats ab. Da die beiden Radikalbildungsmöglichkeiten sich durch die intermediär auftretenden Spezies $[RH]^{+\bullet}$ bzw. $RM(OAc)_2$ unterscheiden, sollte die Art des Lösungsmittels den Reaktionsweg beeinflussen. Polare Lösungsmittel wie Wasser und Essigsäure begünstigen durch Solvatisieren der geladenen Spezies einen Elektronenübertragungsvorgang, während in unpolaren Medien die Elektrophile Substitution begünstigt sein sollte.

Unabhängig davon, in welcher Weise Benzylradikale erzeugt werden, reagieren sie mit gelöstem Sauerstoff zu Peroxyradikalen

und leiten die Kettenfortpflanzungsreaktionen ein /15/:

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet} \qquad (6)$$

Die Peroxyradikale können ihrerseits mit Kohlenwasserstoffsubstrat unter Bildung eines neuen Radikals zum Hydroperoxid weiterreagieren /15/:

$$RCH_2OO^{\bullet} + RH \longrightarrow RCH_2OOH + R^{\bullet} \qquad (7)$$

In Gegenwart von Metallsalz-Katalysatoren scheint jedoch auch die direkte Wechselwirkung zwischen Peroxyradikalen und Katalysator zur Produktbildung zu führen. So stellten Caloyannis und Graydon /16/ in Untersuchungen zur kobaltkatalysierten Flüssigphasenoxidation von unverdünntem p-Xylol anhand von Anfangsbildungsgeschwindigkeiten der Produkte fest, daß ein Teil des entstandenen Toluylaldehyds parallel zum Hydroperoxid gebildet wird.

Kamiya und Kashima /17/ bestimmten die Produktverteilung der Oxidationsreaktion von Methylbenzolen in Essigsäure in Anwesenheit hoher Katalysatorkonzentrationen (0.26 mol/l). Als Reaktionsprodukte erhielten sie überwiegend die entsprechenden Säuren und Aldehyde aber nur Spuren an Alkoholen. Aufgrund der Produktverteilungen postulierten sie folgende Reaktionsschritte:

$$RCH_2OO^{\bullet} + Co^{II} \longrightarrow RCHO + Co^{III}(OH) \qquad (8a)$$

$$RCH_2OOH + Co^{II} \longrightarrow RCH_2O^{\bullet} + Co^{III}(OH) \qquad (8b)$$

$$RCH_2O^{\bullet} + Co^{III} \longrightarrow RCHO + Co^{II} + H^{+} \qquad (8c)$$

Hiernach soll der Aldehyd sowohl parallel zum Hydroperoxid (Schritt 8a) als auch aus dem Hydroperoxidzerfall selbst (Schritte 8b und 8c) gebildet werden.

In Anwesenheit von Metall-(M)-salzen findet eine rasche Zersetzung der Hydroperoxide statt; die dabei auftretenden freien Peroxyradikale wurden mittels ESR-Spektroskopie, die Alkoxyradikale anhand ihrer Reaktionsprodukte nachgewiesen /14,18/:

$$ROOH + M^{n+} \rightarrow RO^{\bullet} + M^{(n+1)} + OH^{-} \quad (9a)$$

$$ROOH + M^{(n+1)+} \rightarrow ROO^{\bullet} + M^{n+} + H^{+} \quad (9b)$$

$$2\ ROOH \xrightarrow{M^{n+}/M^{(n+1)+}} ROO^{\bullet} + H_2O + RO^{\bullet}$$

Die Polarität der Reaktionslösung übt einen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf der obigen Redox-Reaktionen aus. In polaren Medien liegen Hydroperoxide und Katalysator teilweise dissoziert vor. Die bevorzugte Reaktion der dabei auftretenden ROO^{-} - Ionen ist die Reduktion der Metallionen (Schritt 9b), so daß nach der Elektronenübertragung zwischen den ionischen Spezies die Metalle überwiegend in der niederen Wertigkeitsstufe vorliegen. In schwach oder unpolaren Medien hingegen ist die Dissoziation der Reaktionskomponenten stark eingeschränkt, so daß die Oxidation der Metallspezies (Schritt 9a) durch nichtdissoziiertes Hydroperoxid bevorzugt abläuft. Die Elektronen-Übertragung erfolgt über einen "inner-sphere" oder kovalent gebundenen Komplex und führt dazu, daß die Metalle überwiegend im höherwertigen Zustand vorliegen /18/. Das Vorherrschen der jeweiligen Wertigkeitsstufe des Katalysators wurde anhand spektralphotometrischer Messungen nachgewiesen /11/.

Kagami /19/ untersuchte die katalytische Aktivität homogen gelöster, mehrwertiger Metallsalze von Fettsäuren (wie z. B. Mangan- oder Kobaltstearat) bei der Oxidation von flüssigem p-Xylol in unpolarer Kohlenwasserstoffphase in Abhängigkeit von deren Konzentration. Als Maß für die Aktivität benutzte er die Ausbeute an Oxidationsprodukten. Kagami stellte fest, daß oberhalb bestimmter Konzentrationswerte, die je nach Katalysatorart bei ca. $5 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l liegen, ein rasch zunehmender Aktivitätsabfall auftritt. Anhand kryoskopischer Messungen stellte er fest, daß in dem Maße wie die Wirksamkeit des Katalysators mit Erhöhung der Konzentration nachläßt, sich das Molekulargewicht der Katalysatorspezies erhöht. Aus den experimentellen Befunden leitete er ab, daß Metallsalz-Katalysatoren im Bereich abnehmender Aktivität assoziieren, und daß der assoziierte Komplex nicht in der Lage ist, die Oxidation zu fördern.

Pritzkow und Hofmann /20/ ermittelten die Produktverteilung des bei 135 bis 140 °C mittels Kobaltstearat (0.1 Ma. % $\approx 10^{-3}$ mol/l)

durchgeführten Zerfalls von p-Xylolhydroperoxid (ca. 0.7 mol/l) in Xylol unter N_2-Atmosphäre. Als Hauptprodukt erhielten sie p-Toluylaldehyd, daneben in halb so großer Menge zu etwa gleichen Teilen p-Toluylalkohol und p-Toluylsäure sowie nichtidentifizierte Produkte in gleicher Größenordnung wie den Alkohol. Als wichtigstes gasförmiges Zersetzungsprodukt fanden sie Wasserstoff neben den Gasen CO, CO_2 und O_2. Jedoch war die Menge an Wasserstoff geringer, als bei der Zersetzung reiner Hydroperoxide gefunden wird. Die Bildung von CO und CO_2 führten sie auf Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen von intermediär auftretenden Acyl- und Acyloxyradikalen zurück. Untersuchungen zur H_2-Bildung aus dem Hydroperoxid-Zerfall in Gegenwart von Aldehyden deuteten auf die Abreaktion eines Peroxyhemiacetal-Adduktes durch einen cyclischen Mechanismus hin /21/:

$$RCHO + RCH_2OOH \longrightarrow \text{[cyclic intermediate]} \longrightarrow RCHO + H_2 + RCO_2H \quad (10)$$

Diese Reaktion tritt besonders bei hohen Hydroperoxidkonzentrationen auf /22/. Unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoffoxidation hat sie wahrscheinlich keine Bedeutung, da hierbei die Hydroperoxidkonzentrationen stets sehr klein sind.

Kenigsberg et al. /23/ untersuchten Kinetik und Produktverteilung des durch Kobaltcaprylat ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) katalysierten Zerfalls von p-Xylolhydroperoxid (ca. 0.1 mol/l) in oxidiertem p-Xylol bei 130 °C unter N_2-Atmosphäre. In den kinetischen Messungen stellten sie fest, daß der katalysierte Zerfall ($r = 1.16 \cdot 10^{-4}$ mol/l s) ca. dreißigmal, in Anwesenheit eines Inhibitors ungefähr zehnmal schneller abläuft als der thermische. Hieraus schlossen die Autoren, daß neben dem durch Kobalt initiierten Zerfall ein radikalisch induzierter Zerfall stattfindet. Aus den Abhängigkeiten der Bildungsgeschwindigkeit freier Radikale von Hydroperoxid- und Katalysatorkonzentration leiteten sie ferner das Vorliegen eines Intermediärkomplexes zwischen Hydroperoxid und Katalysator ab sowie die Beteiligung jeweils eines Katalysatormoleküls am ROOH-Zerfall. Je Mol umgesetztes

Xylolhydroperoxid erhielten sie 0.6 mol p-Toluylalkohol, 0.4 bis 0.5 mol p-Toluylsäure und 0.07 bis 0.08 mol Kohlendioxid. Basierend auf den erhaltenen Meßergebnissen postulierten sie folgendes Reaktionsschema:

$$RCH_2OOH + CoK_2 \rightleftharpoons [RCH_2OOH \cdot CoK_2] \longrightarrow RCH_2O^{\bullet} + CoK_2OH \quad (11a)$$

$$RCH_2OOH + CoK_2OH \rightleftharpoons [RCH_2OOH \cdot CoK_2OH] \longrightarrow RCH_2OO^{\bullet} + CoK_2 + H_2O \quad (11b)$$

$$RCHO + RCH_2O^{\bullet}\ (RCH_2OO^{\bullet}) \longrightarrow RCH_2OH\ (RCH_2OOH) + \dot{R}CO \quad (11c)$$

$$RCH_2OOH + \dot{R}CO \longrightarrow RCO_2H + RCH_2O^{\bullet} \quad (11d)$$

$$RCH_2OOH + RCH_2O^{\bullet} \longrightarrow RCH_2OH + RCH_2OO^{\bullet} \quad (11e)$$

$$RCH_2OOH + RCH_2O^{\bullet}\ (RCH_2OO^{\bullet}) \longrightarrow \dot{R}CHOOH + RCH_2OH\ (RCH_2OOH) \quad (11f)$$

$$\dot{R}CHOOH \longrightarrow RCHO + {}^{\bullet}OH \quad (11g)$$

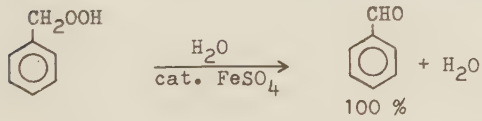
Für die Bildung der Toluylsäure nahmen die Autoren an, daß der in der Reaktionsmischung vorhandene Toluylaldehyd in die Ketten-Übertragungsreaktion Gleichung 11c eingreift und über die Reaktionen 11f und 11g zurückgebildet wird. Weiterhin nahmen sie an, daß der Toluylalkohol von den Alkoxyradikalen herstammt, Gleichung 11c, und daß der geringe Anteil an Kohlendioxid aus der Decarboxylierung der Toluylsäure über Acyloxyradikale resultiert.

Fürst et al. /22/ führen die Aldehydbildung bei der Zersetzung primärer Hydroperoxide ebenfalls auf einen radikalisch induzierten Zerfall des Hydroperoxids durch Alkoxy- oder Peroxyradikale zurück:

$$RCH_2OOH + RCH_2O^{\bullet}\ (RCH_2OO^{\bullet}) \longrightarrow \dot{R}CHOOH + RCH_2OH\ (RCH_2OOH) \quad (12a)$$

$$\dot{R}CHOOH \longrightarrow RCHO + {}^{\bullet}OH \quad (12b)$$

In polarem Medium erfolgt die katalytische Umsetzung von aromatischen Hydroperoxiden sehr selektiv in ihre entsprechenden Aldehyde /15/:



(13)

folgender mechanistischer Ablauf wurde vorgeschlagen:

(14)

Scott /24/ postulierte für die Bildung von Benzaldehyd aus der Reaktion zwischen Kobaltacetat (0.04 mol/l) und Benzylhydroperoxid (0.02 mol/l) in Essigsäure folgende Reaktionsschritte:

$$RCH_2OOH + Co(II) \longrightarrow RCH_2O^{\bullet} + Co(III) + OH^- \qquad (15a)$$

$$RCH_2OOH + Co(III) \longrightarrow RCH_2OO^{\bullet} + Co(II) + H^+ \qquad (15b)$$

Dem katalytischen Zerfall des Benzylhydroperoxids, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt Gleichung 15a ist, folgt die Bildung des Benzaldehyds:

$$RCH_2O^{\bullet} + Co(III) \longrightarrow RCHO + Co(II) + H^+ \qquad (15c)$$

$$RCH_2OO^{\bullet} + Co(II) \longrightarrow RCHO + Co(III) + OH^- \qquad (15d)$$

Aufgrund des hohen Kobalt- zu Hydroperoxid-Verhältnisses betrachtete Scott die direkte Wechselwirkung des Katalysators mit den entstandenen Radikalspezies gegenüber einem radikalisch induzierten Hydroperoxid-Zerfall als dominierende Reaktion, die in den Schritten 15c und 15d zum Aldehyd führt. Da Scott nur geringe Mengen an Benzylalkohol fand, nahm er an, daß die in Schritt 15a entstehenden Alkoxyradikale sehr rasch mit Kobalt(III) weiterreagieren.

Die bei der Zersetzung von Hydroperoxid und/oder in direkter Reaktion mit dem Katalysator entstehenden Produkte Alkohol und Aldehyd werden unter Oxidationsbedingungen weiter umgesetzt. Lyons /25/ schlägt folgenden Reaktionsablauf der Weiteroxidation von Arylalkylalkoholen während der Kobalt-katalysierten Oxidation von Alkylaromaten in Essigsäure vor:

$RCH_2OO^{\bullet} + RCH_2OH \longrightarrow \dot{R}CHOH + RCH_2OOH$ (16a)

$\dot{R}CHOH + O_2 \longrightarrow RCH(OH)OO^{\bullet}$ (16b)

$RCH(OH)OO^{\bullet} + RCH_3 \longrightarrow RCH(OH)OOH + RCH_2^{\bullet}$ (16c)

$RCH(OH)OOH + Co(II) \longrightarrow RCH(OH)O^{\bullet} \quad Co(III) + OH^-$ (16d)

$RCH(OH)O^{\bullet} + RCH_3 \longrightarrow RCH(OH)_2 + RCH_2^{\bullet}$ (16e)

$RCH(OH)_2 \longrightarrow RCHO + H_2O$ (16f)

wobei die Reaktion

$Co(III) + RCH_3 \longrightarrow RCH_2^{\bullet} + Co(II) + H^+$ (16g)

den katalytischen Kreislauf des Kobalts und

$RCH_2^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RCH_2OO^{\bullet}$ (16h)

die kettenfortpflanzenden Schritte fortsetzt.

Nitteberg und Rokstad /26/ führten die katalysierte und nicht katalysierte Oxidation von p-Toluylaldehyd in stark und schwach polaren Lösungsmitteln durch. Als Reaktionsprodukte der unkatalysierten Reaktion fanden sie hauptsächlich Pertoluylsäure und Toluylsäure. In Anwesenheit von Kobaltsalzen ging die Ausbeute an Persäure gegenüber der Toluylsäure deutlich zurück, außerdem beobachteten sie Toluol- und Kohlendioxid-Bildung. Aufgrund der experimentellen Befunde formulierten sie daher für die Oxidation von aromatischen Aldehyden in polaren und unpolaren Medien in Einklang mit den mechanistischen Vorstellungen anderer Autoren /25,27/ folgende Reaktionsschritte:

Bildung der Persäure

$RCHO + Co(III) \longrightarrow Co(II) + H^+ + \dot{R}CO$ (17a)

$\dot{R}CO + O_2 \longrightarrow RCO_3^{\bullet}$ (17b)

$RCO_3^{\bullet} + RCHO \longrightarrow RCO_3H + \dot{R}CO$ (17c)

Bildung der Carbonsäure über die Bayer-Villiger Reaktion

$$RCO_3H + RCHO \longrightarrow 2\ RCO_2H \qquad (17d)$$

Katalytischer Zerfall der Persäure

$$RCO_3H + Co(II) \longrightarrow RCO_2^{\bullet} + Co(III) + OH^- \qquad (17e)$$

$$RCO_3H + Co(III) \longrightarrow RCO_3^{\bullet} + Co(II) + H^+ \qquad (17f)$$

Bildung der Carbonsäure und CO_2 aus Carboxyradikalen

$$RCO_2^{\bullet} + RCHO \longrightarrow RCO_2H + \dot{R}CO \qquad (17g)$$

$$RCO_2^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + CO_2 \qquad (17h)$$

Bildung von Toluol

$$R^{\bullet} + RCHO \longrightarrow R\text{-}H + \dot{R}CO \qquad (17i)$$

Die als Folgeprodukt der Aldehydoxidation auftretenden Persäuren werden von metallischen Verbindungen in ähnlicher Weise zersetzt wie die Hydroperoxide. Im Gegensatz zum Hydroperoxid-Zerfall hält man jedoch zwei Reaktionswege der reduktiven Spaltung für wahrscheinlich, entweder über den Carbonylsauerstoff (18a) oder über den peroxidischen Sauerstoff (18b) /14/:

$$RCOO_2H + M^{n-1} \longrightarrow (RCO_2)M^n + {}^{\bullet}OH \qquad (18a)$$

$$RCOO_2H + M^{n-1} \longrightarrow RCO_2^{\bullet} + M^n(OH) \qquad (18b)$$

Da Persäuren stärkere Oxidationsmittel und schwächere Reduktionsmittel als Hydroperoxide sind, tritt die Reduktion der höherwertigen Metallspezies durch oxidative Spaltung

$$RCOO_2H + M^n \longrightarrow RCO_3^{\bullet} + M^{n-1} + H^+ \qquad (19)$$

gegenüber der Reduktion durch Aldehyde

$$RCHO + M^n \longrightarrow \dot{R}CO + M^{n-1} + H^+ \qquad (20)$$

völlig zurück.

Ariko et al. /28/ untersuchten die Kinetik und Produktverteilung des p-Pertoluylsäure-Zerfalls in Gegenwart von Kobaltcaprylat und in Anwesenheit des zur Herstellung der Persäure benutzten p-Toluylaldehyds. Als Hauptzerfallsprodukte ermittelten sie Toluylsäure und Kohlendioxid. Da das Verhältnis Toluylsäure/Persäure ≥ 1 war, nahmen sie an, daß Anteile der Produkte aus dem Aldehyd gebildet werden. Anhand von Inhibitormessungen stellten sie fest, daß ein radikalisch induzierter Zerfall den Persäure-Zerfall begleitet, und daß die Kohlendioxid-Bildung einer radikalischen Stufe entstammt. Für die CO_2-Bildung postulierten sie daher:

$$RCO_2^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + CO_2 \qquad (21)$$

Versuche zur kobaltkatalysierten Oxidation von unverdünntem p-Xylol bei 120 °C mit einem Zusatz von 1 Ma. % ^{14}C-markierter p-Toluylsäure ergaben, daß nur ca. 2 % des entstandenen Kohlendioxids markierten Kohlenstoff enthielt, daß über 80 % des CO_2 vom Persäurezerfall stammten /29/.

Neben den einkernigen Produkten treten auch mehrkernige Reaktionsprodukte wie p-Toluylsäure-p-toluylester und p-Toluylsäureanhydrid bei der p-Xyloloxidation auf /5,30/. Katzschmann /5/ unternahm zahlreiche Oxidationsmessungen mit flüssigem p-Xylol, bei denen stets Anhydrid und Ester als Nebenprodukte auftraten. Aufgrund der Abwesenheit von p-Toluylalkohol schloß er eine Reaktion zwischen Säure und Alkohol als Ursache für die Esterbildung aus. Stattdessen vermutete er Reaktionen zwischen Benzoyl- und Benzylperoxy- bzw. Benzoylperoxy-Radikalen, bei denen intermediär Persäureester und Persäureanhydrid gebildet werden:

$$RCH_2OO^{\bullet} + R\dot{C}O \longrightarrow RCH_2OOCOR \longrightarrow RCH_2OCOR + 1/2\ O_2 \qquad (22a)$$

$$RCO_3^{\bullet} + R\dot{C}O \longrightarrow RCO_3COR \longrightarrow RCO_2COR + 1/2\ O_2 \qquad (22b)$$

Da die vorherrschenden Radikale in unverdünntem Xylol jedoch $RCH_2^{\bullet}$- bzw. $RCH_2OO^{\bullet}$-Radikale sind, die im wesentlichen die Rekombinationsreaktionen ausmachen, ist eine Produktbildung aus der Rekombination zwischen unterschiedlichen Radikalspezies zu vernachlässigen.

Tobias /30/ führte ir-spektroskopische Messungen der Reaktion zwischen Perbenzoesäure und p-Toluylaldehyd in siedendem Xylol in Gegenwart von Spuren an Kobalt(II)-2-äthylhexanoat durch. Er stellte charakteristische Anhydridbanden fest, die ohne Zugabe des Katalysators nicht zu beobachten waren:

$$RCO_3H + RCHO \longrightarrow RCO_2COR + H_2O \qquad (23)$$

Er nahm die primäre Bildung eines Hydroxypersäureesters an, aus dem nach intramolekularen Umlagerungen und Wasserabspaltung Toluylsäureanhydrid

$$RCO_3H + RCHO \longrightarrow \text{R-C(=O)-O-O-C(H)(OH)-R} \xrightarrow{-H_2O} \text{R-C(=O)-O-C(=O)-R} \qquad (24)$$

und in analoger Weise die Bildung des Toluylsäuretoluylesters hervorgeht

$$RCH_2OOH + RCHO \longrightarrow \text{R-C(H)(H)-O-O-C(H)(OH)-R} \xrightarrow{-H_2O} \text{R-C(H)(H)-O-C(=O)-R} \qquad (25)$$

Intermediärprodukte der postulierten Art wurden in Reaktionen aliphatischer Hydroperoxide bzw. Persäuren mit den entsprechenden aliphatischen Aldehyden experimentell nachgewiesen /31,32/, nicht jedoch in Reaktionen aromatischer Komponenten /33/. Der Autor beschreibt nicht, in welcher Weise der Katalysator wirksam wird.

Untersuchungen zur Umsetzung von Persäureestern in Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit katalytischer Mengen an Kupfersalzen zeigten selektive Ester- bzw. Anhydridbildung /34,35/. Der Zerfall von tert.-Butylperoxybenzoat in Benzaldehyd in Gegenwart von Kupferbromid erzeugt Benzoesäureanhydrid als Hauptprodukt:

$$RCHO + RCO_3CMe_3 \xrightarrow{Cu^+} RCO_2COR + CMe_3OH \qquad (26)$$

Entsprechend dem von Kochi /36/ vorgeschlagenen Mechanismus

$$RCO_3CMe + Cu^+ \longrightarrow RCO_2^- + Cu^{2+} + CMe_3O^\bullet \qquad (27a)$$

$$R'H + CMe_3O^{\bullet} \longrightarrow R'^{\bullet} + CMe_3OH \qquad (27b)$$

$$R'^{\bullet} + Cu^{2+} \longrightarrow R'^{+} + Cu^{+} \qquad (27c)$$

$$R'^{+} + RCO_2^{-} \longrightarrow R'OCOR \qquad (27d)$$

$$R'^{\bullet} + RCO_2Cu^{+} \longrightarrow R'OCOR + Cu^{+} \qquad (27e)$$

werden durch die Redox-Reaktion 27a des Peroxids mit dem Kupfer-(I)-ion freie tert.-Butoxyradikale gebildet, die in der Folgereaktion 27b ein Wasserstoffatom vom Kohlenwasserstoff abstrahieren. Die Oxidation des resultierenden Radikals geschieht entweder durch einen Elektronentransfer Gleichung 27c gefolgt von der Neutralisation des Carboniumions Gleichung 27d in zwei Schritten oder durch einen Ligandentransfer Gleichung 27e in einem Schritt, wobei die Polarität des Lösungsmittels den Reaktionsweg beeinflussen sollte. Wenn die Annahme zutrifft, daß die Katalysatorspezies RCO_2Cu^{+} auch aus dem katalytischen Persäurezerfall Gleichung 18a gebildet werden kann, dann sollte bei Anwesenheit von Persäuren im Oxidationssystem die Ester- bzw. Anhydridbildung ebenfalls möglich sein.

Bei genügend großer Sauerstoffkonzentration der Reaktionslösung findet im wesentlichen die Abbruchsreaktion zwischen Peroxyradikalen statt. Im Falle von primären und sekundären Alkylgruppen werden die entsprechenden Alkohole und Carbonylverbindungen sowie Sauerstoff gebildet /15,29/:

$$RCH_2OO^{\bullet} + RCH_2OO^{\bullet} \longrightarrow \text{[cyclic intermediate]} \longrightarrow RCH_2OH + RCHO + O_2 \qquad (28)$$

Falls die Oxidationsbedingungen in der Weise sind, daß die stationäre Konzentration von $RCH_2^{\bullet}$ nicht länger sehr klein im Verhältnis zu $RCH_2OO^{\bullet}$-Radikalen ist, d. h. bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen, dann müssen Abbruchsreaktionen über $RCH_2^{\bullet}$-Radikale berücksichtigt werden /15/:

$$RCH_2OO^{\bullet} + RCH_2^{\bullet} \longrightarrow RCH_2OOCH_2R \qquad (29)$$

$$RCH_2^{\bullet} + RCH_2^{\bullet} \longrightarrow RCH_2CH_2R \qquad (30)$$

1.1.2 Unterschiede der p-Xylol-Oxidation in polaren und unpolaren Lösungsmitteln

Basierend auf den vorstehend beschriebenen mechanistischen Überlegungen zur Alkylaromatenoxidation, die sich immer nur auf einzelne Reaktionsschritte beziehen, wird nachfolgend ein Überblick über die Unterschiede der Xyloloxidation in polaren und unpolaren Medien gegeben.

In polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Wasser oder Essigsäure werden relativ hohe Konzentrationen (≥ 0.1 mol/l) an Schwermetallsalzen wechselnder Wertigkeitsstufe - zumeist Kobalt- und Manganacetat - zur Katalyse der Oxidationsreaktion, deren Endprodukt im wesentlichen Terephthalsäure ist, eingesetzt. Die hohen Katalysatorkonzentrationen haben zur Folge, daß keine radikalische Kettenreaktion abläuft, sondern durch direkte Wechselwirkung mit dem Kohlenwasserstoff sowie den Radikalspezies übernimmt der Katalysator diese Funktion und übt somit einen starken Einfluß auf die Produktverteilung aus. Aufgrund der Lösungsmittelpolarität finden Redox-Vorgänge zwischen teilweise dissoziiertem Katalysator und Kohlenwasserstoffspezies statt, die wegen der schnelleren Reduktion des Metalls dazu führen, daß die niedrigere Oxidationsstufe des Katalysators in der Reaktionslösung dominiert.

In schwach oder unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. Benzol oder Chlorbenzol hingegen können nur niedrige Konzentrationen ($\leq 10^{-3}$ mol/l) der Metallsalze - hier zumeist Kobaltnaphthenat oder -stearat - eingesetzt werden, da bereits eine geringfügige Zunahme der Katalysatorkonzentration zur Aggregation des Katalysatorkomplexes und dadurch zur Verminderung der katalytischen Wirksamkeit führt. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen beschränkt sich der Katalysatoreinfluß hauptsächlich auf die Umsetzung der sehr reaktiven, peroxidischen Zwischenprodukte, so daß die Oxidationsreaktion durch eine radikalisch ablaufende Kettenreaktion geprägt ist. In dieser wird durch den Hydroperoxidzerfall für initiierende Radikale gesorgt, die in kettenfortpflanzender Weise mit dem Kohlenwasserstoff zu einer Vielzahl stabiler und instabiler Zwischenprodukte weiterreagieren sowie in Rekombinationsreaktionen den Kettenabbruch bewirken.

Endprodukt der p-Xyloloxidation in unpolaren Medien ist im wesentlichen die p-Toluylsäure, weil deren stark elektronenziehende Carboxylgruppe die Stabilisierung und damit die Bildung des Benzylradikals der noch freien Methylgruppe verhindert. In unpolarem Medium findet die Redox-Reaktion überwiegend zwischen undissoziiertem Katalysator und peroxidischen Verbindungen statt, die wegen der schneller ablaufenden Oxidation des Metalls dazu führt, daß die höhere Oxidationsstufe des Katalysators in der Reaktionslösung vorherrscht.

1.1.3 Kinetik der Kobalt-katalysierten Oxidation von p-Xylol

Bei der Oxidation von p-Xylol in unpolarem Kohlenwasserstoffmedium in Anwesenheit geringer Katalysatormengen entstehen initiierende Radikale durch den Hydroperoxid-Zerfall (s. Gleichungen 9a und 9b). Diese erzeugen in Folgereaktionen mit dem Kohlenwasserstoff neue Radikale

$$RCH_2OO^{\bullet} + RCH_3 \longrightarrow RCH_2OOH + RCH_2^{\bullet} \qquad (31)$$

$$RCH_2O^{\bullet} + RCH_3 \qquad RCH_2OH + RCH_2^{\bullet} \qquad (32)$$

und leiten die Kettenfortpflanzungsreaktionen ein. Die anschließende Reaktion der gebildeten Benzylradikale mit Sauerstoff verläuft äußerst schnell und in der Lösung diffusionskontrolliert (k_a beträgt ca. 10^7 bis 10^9 l/mol·s /37/)

$$RCH_2^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_a} RCH_2OO^{\bullet} \qquad (33)$$

während die Weiterreaktion der Peroxyradikale mit dem Kohlenwasserstoff

$$RCH_2OO^{\bullet} + RCH_3 \xrightarrow{k_p} RCH_2OOH + RCH_2^{\bullet} \qquad (31)$$

einen relativ langsamen Prozeß darstellt ($k_p \approx 1 - 10^2$ l/mol s /37/), dessen Geschwindigkeit im hohen Maße von der Bindungs-

stärke der Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindung sowie elektronenziehenden bzw. -drückenden Substituenten im Substratmolekül abhängt. Bei genügend hoher Konzentration an Sauerstoff und damit an Peroxyradikalen in der Reaktionslösung findet der Kettenabbruch über Peroxyradikale statt:

$$2\ RCH_2OO^{\bullet} \xrightarrow{k_t} RCHO + RCH_2OH + O_2 \qquad (29)$$

Dieser Vorgang läuft sehr rasch ab, jedoch nicht diffusionskontrolliert ($2k_t \approx 10^5 - 10^7$ l/mol s /37/).

Unter den Annahmen, daß Reaktion 31 den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxidation darstellt, daß nur Peroxyradikale signifikant zum Kettenabbruch beitragen (Reaktion 29) und eine quasistationäre Hydroperoxidkonzentration vorliegt, läßt sich folgender Geschwindigkeitsausdruck ableiten /38/ (Ableitung des Geschwindigkeitsansatzes s. Anhang A 3):

$$r_{RCH_3} = \frac{n\ k_p^2}{f\ 2\ k_t}\ c^2_{RCH_3} \qquad (34)$$

n = durchschnittliche Anzahl initiierender Radikale pro Molekül zersetztem Hydroperoxid

f = Anteil des durch $RCH_2OO^{\bullet}$-Angriff umgesetzten Kohlenwasserstoffs.

Für die kobaltkatalysierte Umsetzung von Hydroperoxid sind zwei Reaktionsabläufe denkbar:

1. über einen Redox-Zyklus

$$RCH_2OOH + Co^{II} \longrightarrow RCH_2O^{\bullet} + Co^{III}(OH)$$
$$RCH_2OOH + Co^{III}(OH) \longrightarrow RCH_2OO^{\bullet} + Co^{II} + H_2O$$

$$2\ RCH_2OOH \xrightarrow{Co^{II}/Co^{III}(OH)} RCH_2OO^{\bullet} + RCH_2O^{\bullet} + H_2O$$

2. über eine Oxidation des Kobalts durch das Hydroperoxid

$$RCH_2OOH + Co^{II} \longrightarrow RCH_2O^{\bullet} + Co^{III}(OH)$$

und anschließender Reduktion des Kobalts durch den Kohlenwasserstoff

$$RCH_3 + Co^{III}(OH) \longrightarrow Co^{II} + H_2O + RCH_2^{\bullet} \xrightarrow{O_2} RCH_2OO^{\bullet}$$

Im ersten Fall ist die durchschnittliche Anzahl initiierender Radikale n = 1 und der durch Benzylperoxyradikale umgesetzte Anteil an Kohlenwasserstoff f = 2/3, im zweiten Fall ist n = 2 und f = 1/3.

Bei der Oxidation in polaren Lösungsmitteln in Gegenwart hoher Kobaltkonzentrationen verläuft die Bildung initiierender Radikale nicht über das Hydroperoxid, sondern durch den Angriff von Kobalt(III)ionen auf den Kohlenwasserstoff. Die dabei gebildeten Benzylradikale reagieren mit Sauerstoff zu Benzylperoxyradikalen (s. Gleichung 33), die überwiegend mit dem Katalysator weiterreagieren

$$RCH_2OO^{\bullet} + Co^{II} \longrightarrow RCHO + Co^{III} + OH^{-} \qquad (35)$$

Reaktion 35 sollte gegenüber der Wasserstoff-Abstraktion (s. Gleichung 31) dann bevorzugt ablaufen, wenn hohe Konzentrationen der niederwertigen Oxidationsstufe des Kobalts vorliegen, was in polaren Lösungsmitteln der Fall ist.

Hendriks et al. /39/ untersuchten den durch Kobalt(III)ionen bewirkten Kettenstart von Toluolderivaten in Essigsäure in Abwesenheit von Sauerstoff. Anhand ihrer Meßdaten leiteten sie folgenden Geschwindigkeitsausdruck für den Kohlenwasserstoffverbrauch ab:

$$r_{RCH_3} = k \cdot c_{RCH_3} \cdot \frac{c^2_{Co(III)}}{c_{Co(II)}} \qquad (36)$$

In Anwesenheit von Sauerstoff wies der Geschwindigkeitskoeffizient k einen annähernd gleichen Wert auf wie bei den Messungen ohne Sauerstoff. Hieraus schlossen sie, daß die Reaktion von Kobalt(III) mit dem Kohlenwasserstoff die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Für die Geschwindigkeit der Aromatenoxidation in polarem Medium wurde auch von anderen Auto-

ren /17, 40-42/ die Reaktionsordnung eins bezüglich des Kohlenwasserstoffs gefunden.

1.2 Stofftransportvorgänge bei der Flüssigphasenoxidation und ihre Wechselwirkungen mit der chemischen Kinetik

Die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeitsphase hängt von dem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase, der Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Flüssigkeit und der Stoffübergangsgeschwindigkeit an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit ab. Solange die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung nahe der Sättigungskonzentration ist, so daß die chemische Reaktion den limitierenden Schritt des Oxidationsvorgangs darstellt, findet die Geschwindigkeit des Stoffübergangs keinen Eingang in den kinetischen Ausdruck. Bei Sauerstoffverarmung der Reaktionslösung hingegen kommt es zur Limitierung der Oxidationsgeschwindigkeit durch den Stofftransport, der nun im kinetischen Ausdruck erscheint.

Zur quantitativen Beschreibung des Stofftransportes mit begleitender chemischer Reaktion bedient man sich verschiedener Modellvorstellungen. Das wegen seiner mathematischen Einfachheit und in vielen Fällen guten Übereinstimmung mit Ergebnissen komplizierterer Vorstellungen am häufigsten angewandte Modell ist das Zwei-Film-Modell von Whitman und Lewis /43/ (s. Abbildung 1).

Hiernach wird eine laminare Schicht in beiden Phasen längs der Phasengrenzfläche angenommen, in der der Sauerstoff nur durch molekulare Diffusion transportiert wird, während außerhalb dieser Filmschicht sowohl im Gas als auch in der Flüssigkeit turbulente Durchmischung und damit weitgehend einheitliche Konzentration vorliegt. Der Transportgeschwindigkeit des Sauerstoffs aus dem Gas in die Flüssigkeit setzt sich ein Widerstand entgegen, der auf die Filmschichten beschränkt sein soll und zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten führt. Da der Stofftransport im Gas wesentlich schneller ist als in der Flüssigkeit, ist der gasseitige Konzentrationsgradient zu vernachlässigen. Er spielt jedoch dann eine Rolle, wenn das in der Flüssigkeit gelöste Gas bereits im Film vollständig wegreagiert /44/.

An der Phasengrenze selbst, wo kein Widerstand vorhanden ist, wird das Henrysche Gesetz als gültig angesehen:

$$p_{O_2} = He \cdot c^*_{O_2} \quad .$$

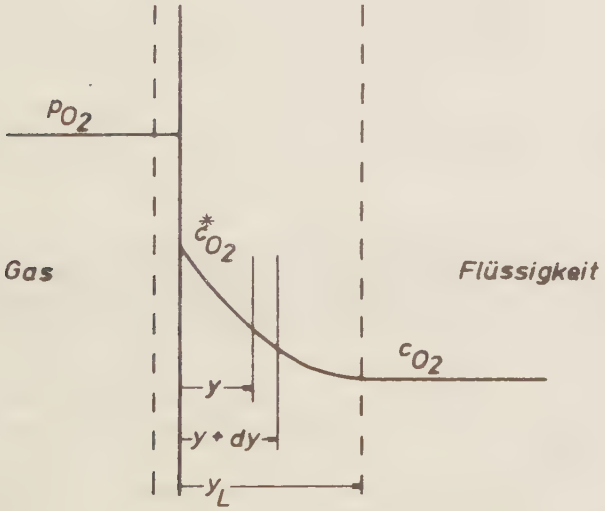


Abbildung 1: Filmmodell für den Stofftransport zwischen Gas und Flüssigkeit

Angewandt auf die Situation des Stoffübergangs begleitet von chemischer Reaktion folgt: Wenn die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion in gleicher Größenordnung wie die Stoffübergangsgeschwindigkeit liegt, dann ist der im Film abreagierende Anteil zu berücksichtigen. Da der Konzentrationsgradient nur auf den flüssigkeitsseitigen Film beschränkt sein soll, führt eine Massenbilanz des Sauerstoffs über den gestrichelt gezeichneten Bereich der Abbildung 1 zu

$$D_{O_2} \cdot \frac{d^2 c_{O_2}}{dy^2} = r_{O_2} \qquad (37)$$

und unter Berücksichtigung der Bruttogleichung der Xyloloxidation

$$RCH_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow RCO_2H + H_2O$$

folgt

$$D_{RCH_3} \cdot \frac{d^2 c_{RCH_3}}{dy^2} = \frac{2}{3} r_{O_2} \qquad (38)$$

Die Gleichungen 37 und 38 lassen sich nur für Reaktionen erster und pseudo erster Ordnung analytisch integrieren; für Reaktionen anderer Reaktionsordnung müssen numerische Näherungen durchgeführt werden.

Für den Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt, $r_{O_2} = k \cdot c_{O_2}$, führt Gleichung 37 mit den Grenzwertbedingungen

$$y = 0, \quad c = c_{O_2} \quad \text{(an der Phasengrenze)} \qquad (39)$$

$$y = y_L, \quad c = c_{O_2} \quad \text{(im Flüssigkeitskern)} \qquad (40)$$

durch Integration zum Konzentrationsprofil des Sauerstoffs im Flüssigkeitsfilm:

$$c_{O_2,f} = \frac{c^*_{O_2} \cdot \sinh \gamma \left(1 - \frac{y}{y_L}\right) + c_{O_2} \cdot \sinh \gamma \frac{y}{y_L}}{\sinh \gamma} \qquad (41)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{\sqrt{k \cdot D_{O_2}}}{k_L}$$

γ wird als Hatta-Zahl bezeichnet; sie stellt das Verhältnis

zwischen der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante $\sqrt{k \cdot D_{O_2}}$ und dem Stoffübergangskoeffizienten k_L dar. Bei Hatta-Zahlen im Bereich von 0.02 bis 2 /45/ ist der Stoffübergang der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Im Film ist der abreagierende Anteil noch vergleichsweise gering. Im Kern der Flüssigkeit dagegen, wo die hauptsächliche Reaktion abläuft, ist die Sauerstoffkonzentration sehr gering. Bei Hatta-Zahlen ≥ 3 ist die Reaktion dermaßen schnell, daß sie fast vollständig im Film abläuft. Der allgemeine Ausruck der Hatta-Zahl für Reaktionen m. Ordnung in Sauerstoff und n. Ordnung in Kohlenwasserstoff ist:

$$\gamma = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} \cdot D_{O_2} \cdot c_{O_2,o}^{m-1} \cdot c_{RCH_3,o}^{n}} \qquad (42)$$

Die Kinetik der chemischen Reaktion im Bereich niedriger Sauerstoffpartialdrücke läßt sich in folgender Weise ableiten: In sauerstoffarmer Reaktionslösung sind die Konzentrationen der $RCH_2^{\bullet}$- und $RCH_2OO^{\bullet}$-Radikale ungefähr gleich groß /27/, so daß die Reaktion der Benzylradikale mit Sauerstoff

$$RCH_2^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_1} RCH_2OO^{\bullet}$$

und die Weiterreaktion der Peroxyradikale mit dem Kohlenwasserstoff

$$RCH_2OO^{\bullet} + RCH_3 \xrightarrow{k_2} RCH_2OOH + RCH_2^{\bullet}$$

in etwa von gleicher Größenordnung sind. Der Kettenabbruch erfolgt über die Rekombination von Benzyl- mit Peroxyradikalen

$$RCH_2^{\bullet} + RCH_2OO^{\bullet} \xrightarrow{k_t} RCH_2OOCH_2R$$

Im quasistationären Zustand gilt:

$$r_p = k_1 \, c_{RCH_2^{\bullet}} \, c_{O_2} \approx k_2 \, c_{RCH_2OO^{\bullet}} \, c_{RCH_3}$$

$$r_t = k_t \, c_{RCH_2^{\bullet}} \, c_{RCH_2OO^{\bullet}}$$

Im diffusionsbestimmten Bereich der Reaktion gilt ferner, daß die Geschwindigkeit von Ketteninitiierung, -fortpflanzung und -abbruch gleich groß ist /46/: $r_i = r_p = 1/2\ r_t$. Die Verknüpfung der Terme von Kettenabbruch und Kettenfortpflanzung

$$k_t \cdot c_{RCH_2^\bullet} \cdot c_{RCH_2OO^\bullet} = 2 \cdot k_2 \cdot c_{RCH_2OO^\bullet} \cdot c_{RCH_3}$$

mit $c_{RCH_2^\bullet} = 2\ k_2/k_t\ c_{RCH_3}$

ermöglichen die Substitution der unbekannten $RCH_2^\bullet$-Radikalkonzentration im Geschwindigkeitsausdruck der chemischen Reaktion

$$r_p = \frac{2 \cdot k_1 \cdot k_2}{k_t} \cdot c_{O_2} \cdot c_{RCH_3} \qquad (43)$$

Für den Stoffübergang unter quasistationären Bedingungen gilt:

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = ak_L \cdot (c^*_{O_2} - c_{O_2}) - r_p = 0 \qquad (44)$$

wobei a die spezifische Austauschfläche, k_L der Stoffübergangskoeffizient und $c^*_{O_2}$ die Sättigungskonzentration des Sauerstoffs in der Lösung ist.

Verknüpfung des Stofftransportes (Gleichung 44) mit der chemischen Kinetik (Gleichung 43) ergibt den Geschwindigkeitsausdruck des Gesamtvorgangs

$$r_{RCH_3} = \frac{p_{O_2}/He}{1/ak_L + 1/k\ c_{RCH_3}} \qquad (45)$$

mit $k = 2\ k_1 \cdot k_2/k_t$ und $c^*_{O_2} = p_{O_2}/He$

Im Bereich niedriger Umsätze kann die Oxidation in erster Näherung als Reaktion pseudo erster Ordnung angesehen werden, so daß Gleichung 41 zur Berechnung von Konzentrationsprofilen im

Flüssigkeitsfilm herangezogen werden kann. Die benötigte Sauerstoffkonzentration im Flüssigkeitskern kann aus einer Sauerstoffbilanz über Gas- und Flüssigkeitsphase bestimmt werden (Abschätzungen zum Stofftransporteinfluß s. Kapitel 5.2).

1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturauswertung und Problemstellung der eigenen Arbeit

Im folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Literaurauswertung zusammengefaßt und die sich daraus ergebenden Untersuchungsziele für die eigene Arbeit herausgearbeitet.

Aus den mechanistischen Untersuchungen geht hervor, daß die Produktverteilung der Flüssigphasenoxidation von Alkylaromaten im wesentlichen von der Katalysator- und Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung sowie von der Lösungsmittelpolarität abhängen sollte.

In polaren Medien sind die als Ionenkomplex vorliegenden Katalysatoren, insbesondere bei hohen Konzentrationen, maßgebend an der Umsetzung des Kohlenwasserstoffs beteiligt, in dem sie den Kettenstart bewirken und als Träger der Kettenfortpflanzungsreaktionen fungieren. Der unter diesen Bedingungen geltende Geschwindigkeitsansatz für den Kohlenwasserstoffverbrauch ist erster Ordnung hinsichtlich des Kohlenwasserstoffs.

In unpolaren Medien hingegen, wo nur kleine Katalysatorkonzentrationen wegen der sonst auftretenden Aggregation eingesetzt werden, wird sich der Katalysatoreinfluß überwiegend auf den Hydroperoxid- und Persäure-Zerfall beschränken. Die dabei entstehenden freien Radikale führen nun den Kettenmechanismus aus. Der hierfür abgeleitete Geschwindigkeitsausdruck ist zweiter Ordnung hinsichtlich des Kohlenwasserstoffs.

Der Sauerstoffgehalt der Reaktionslösung schließlich beeinflußt die Produktselektivität durch Änderung der Geschwindigkeit solcher Reaktionen, die in unterschiedlicher Weise von der Konzentration des Sauerstoffs abhängen. Darüber hinaus bestimmt die Sauerstoffkonzentration die Geschwindigkeit der Gesamtumsetzung des Kohlenwasserstoffs.

Für das in dieser Arbeit vorgegebene Reaktionssystem, d. h. p-Xylol in unpolarem Kohlenwasserstoffmedium in Gegenwart kleiner Kobaltnaphthenatkonzentrationen und unter Zusatz von p-Toluylaldehyd, wurden durch Oxidationsversuche in sauerstoffreicher und sauerstoffarmer Lösung folgende Fragestellungen näher untersucht:

a) Auswirkung von Transportlimitierungen an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit auf die Produktselektivität der Reaktion,

b) Überprüfung mechanistischer Vorstellungen durch die bei den unterschiedlichen Bedingungen erhaltenen Produktverteilungen,

c) Kinetische Modellierung des zeitlichen Reaktionsablaufs.

Durch die Zugabe von p-Toluylaldehyd zur Reaktionsmischung wurde ein rasches "Anspringen" der Reaktion und Einstellen des quasistationären Zustandes ermöglicht. Die Konzentration des Aldehyds wurde in der Größenordnung eingesetzt, wie sie in früheren Untersuchungen in reinem p-Xylol /47,48/ im quasistationären Zustand der Reaktion gemessen wurde.

2. UNTERSUCHUNGSMETHODIK

Die der experimentellen Bearbeitung der voranstehend aufgezeigten Problemstellung zugrundeliegende Untersuchungsmethodik und die Grundlagen der Auswertung werden im folgenden vorgestellt.

2.1 Experimentelle Methodik

Der maßgebende Parameter für Produktverteilung und Kinetik der Oxidation ist die Sauerstoffkonzentration der Lösung. Diese ist im wesentlichen eine Funktion des Sauerstoffpartialdruckes, der Löslichkeit und des Verhältnisses der Reaktions- zu Transportgeschwindigkeit. Da Änderungen der Sauerstoffübertragung an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit und damit der Sauerstoffkonzentration auch durch Änderung der hydrodynamischen Bedingungen bewirkt werden können, besteht in der Variation entsprechender Parameter wie beispielsweise Rührerdrehzahl und Reaktionsvolumen eine zusätzliche Möglichkeit den Reaktionsablauf zu beeinflussen.

In einleitenden Untersuchungen wurde zunächst experimentell festgestellt, in welchem Bereich der Reaktionsbedingungen Stofftransportvorgänge den Reaktionsablauf limitieren. Zu diesem Zweck wurden in unverdünntem Xylol bei konstanter Reaktionstemperatur von 100 °C Rührerdrehzahl und Gasdurchsatz variiert und die Änderung der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit, die als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit diente, in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck gemessen. In den nachfolgenden Oxidationsversuchen mit quantitativer Analyse der Reaktionsprodukte und des Xylols wurde dann unter weitgehend konstanten hydrodynamischen Bedingungen der durch Stofftransportlimitierung verursachte Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Produktselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Hierzu wurde bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und verschiedenen Xylolkonzentrationen Produktverteilung und Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Zur Verdünnung der Reaktionsmischung wurden weitgehend inerte, schwach polare Lösungsmittel (Chlorbenzol und Benzoesäuremethylester) - die in erster Näherung jedoch als nichtpolar angesehen wurden - benutzt, da

für Untersuchungen in Lösungsmitteln gleicher Polarität zu erwarten war, daß unter übereinstimmenden Reaktionsbedingungen auch die gleiche Kinetik und Produktverteilung resultiert. Abschließend wurde im kinetischen Bereich der Reaktion Produktverteilung und Sauerstoffverbrauch bei hohen Sauerstoffpartialdrücken und verschiedenen Xylolkonzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemessen. Zur Unterstützung mechanistischer Betrachtungen wurden außerdem Messungen mit verschiedenen Reaktionsprodukten der Xyloloxidation herangezogen.

Die Umsetzungen wurden in einem Rührkesselreaktor durchgeführt, um eine homogene Verteilung der zum Teil als Feststoff auftretenden Reaktionsprodukte zu erhalten und damit eine repräsentative Probenahme zu ermöglichen. Die dem Reaktionsgemisch zugefügte Menge an Toluylaldehyd diente dazu, eine lange instationäre Einfahrphase zu vermeiden, um für kinetische Betrachtungen erforderliche reproduzierbare Umsatz-Zeit-Verläufe zu erhalten. Als Katalysator wurde Kobaltnaphthenat ausgesucht, da es im benutzten Reaktionssystem gute Löslichkeit und Wirksamkeit besitzt, und mit einer Konzentration von 10^{-3} mol/l eingesetzt, weil bei dieser die Wirksamkeit ein Maximum besitzt (s. Kagami /19/). Chlorbenzol und Benzoesäuremethylester wurden zur Verdünnung der Reaktionslösung benutzt, da sie nahezu unpolar, mit p-Xylol in jedem Verhältnis mischbar und ihre Dampfdrücke bei der vorgegebenen Reaktionstemperatur niedrig genug sind, um eine repräsentative Probenahme zu gewährleisten. Die Reaktionstemperatur von 100 °C wurde schließlich gewählt, weil bei dieser über den Sauerstoffpartialdruck sowohl eine durch Stofftransport als auch kinetisch limitierte Reaktion eingestellt werden konnte. Zur Ermittlung der Produktverteilungen in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt wurden zu bestimmten Zeiten Proben dem Reaktor entnommen, bei denen die Konzentration der Reaktionsprodukte und des Xylols in der Reaktionsmischung hochdruckflüssigkeitschromatografisch bestimmt wurden. Der zeitliche Sauerstoffverbrauch der Reaktion wurde kontinuierlich mit Hilfe eines Sauerstoffanalysators gemessen.

2.2 Auswertung der Meßergebnisse

Zunächst wurden die Substanzmengen in der Probe aus Peakfläche, Eichfaktor, Probenmasse und der eingesetzten Menge an Lösungsmittel (zum Auflösen der Probe) bestimmt. Daraus folgte direkt die molare Konzentration der Produkte bezogen auf ein kg Reaktionsmischung.

Der Umsatz an p-Xylol wurde aus der Produktsumme auf C_8-Basis und der Gesamtmolzahl der Probe berechnet. (In den angegebenen Umsatzwerten sind die Produkte CO, CO_2 und Ameisensäure über die "C_7-Produkte" Toluol, Benzaldehyd und Benzoesäure berücksichtigt.) Unter der Annahme eines linearen Austrags des im Kondensationsteils gefundenen p-Xylols wurde für jede Probenahmezeit die C_8-Menge und anhand der Probenzusammensetzung die Molzahl jeder Komponente im Reaktor hochgerechnet. Die Selektivität, d. h., der prozentuale Anteil der Produkte an umgesetztem p-Xylol auf C_8-Basis, wurde wie der Umsatz über die Produktsumme bestimmt.

Für die Geschwindigkeit der Xylolumsetzung bei hohen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wurden Modellanpassungen durchgeführt. Die hierzu erforderlichen nichtlinearen Regressionen wurden am universitätseigenen Computer mit Hilfe des Parameterschätzprogramms von Bard /49/ ausgeführt, das anhand einer modifizierten Gauß-Newton-Methode die gesuchten Parameter nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Zur Beschreibung der beobachteten Produktverteilungen wurde ein Reaktionsschema formuliert (s. Kapitel 6.1).

3. VERSUCHSAPPARATUR UND EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Zur Durchführung der Oxidationsversuche mußte die benutzte Versuchsapparatur folgenden Anforderungen genügen:

a) Die Anlage mußte unter Druck betreibbar sein, damit ein weiter Bereich des Sauerstoffpartialdruckes eingestellt werden konnte.

b) Der Reaktor mußte gewährleisten, daß die bei höheren Umsätzen als Feststoff anfallenden Reaktionsprodukte homogen verteilt blieben, um eine repräsentative Probenahme zu erzielen.

c) Die Analytik mußte den Sauerstoffverbrauch der Reaktion erfassen, um kinetische Aussagen zu ermöglichen.

Nachstehend wird zunächst die zur Durchführung der Experimente verwendete Versuchsanordnung anhand einer schematischen Darstellung näher erläutert und die experimentelle Vorgehensweise beschrieben. Danach werden die Analysenmethoden zur Bestimmung des Sauerstoffs im Gasstrom und der Reaktionsprodukte in der Flüssigkeitsphase vorgestellt. Abschließend wird eine Fehlerbetrachtung der Meßwerte vorgenommen.

3.1 Versuchsapparatur

Der Aufbau der Versuchsanordnung ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus der Versuchsapparatur, die sich in Gasdosierung, Reaktionsgefäß und Kondensation gliedert und der Analytik. Diese Anlagenteile und ihre Betriebsweise sowie die Analytik werden im folgenden beschrieben.

Stickstoff, der als Inertgas vor und nach einem Versuch durch das Reaktionssystem geleitet wurde und Luft zur Oxidation wurden über Druckminderer, Rotameter und Dreiwegehahn in den Reaktor dosiert. Die Rotameter sind für Drücke bis maximal 16 bar ausgelegt und dosieren den Gasdurchsatz (6 bis 60 l/h bei 1 bar) auf $\pm$ 5 % genau.

Der verwendete Reaktor besteht aus einem beheizbaren, zylindrischen, 0.5 l fassenden Rundbodengefäß aus Glas mit stopfbuchslosem, magnetisch angetriebenen Rührwerk. Glasgefäß und Rührwerk sind über eine aus Chrom-Nickelstahl gefertigte und mit Bohrungen für Zu- und Abgasleitungen sowie Probenahmeleitung

und Thermometerstutzen versehene Deckelplatte verbunden. Der Turbinenrührer läßt sich stufenlos von 0 bis 1350 Umdrehungen pro Minute regeln; er ist als Hohlwelle ausgelegt, die im Bereich oberhalb der Flüssigkeit und an der Turbine mit Löchern versehen ist. Bei höheren Drehzahlen wird das Gas aufgrund der auftretenden Zentrifugalkräfte an der Turbine angesaugt und durch die Rührblätter dispergiert. Damit die Flüssigkeit nicht mit dem Rührer rotiert, taucht ein in die Deckelplatte eingeschraubter Strombrecher in die Flüssigkeit ein. Durch Öffnen des die Probenahmeleitung absperrenden Nadelventils lassen sich unter Druck Flüssigkeitsproben dem Reaktor entnehmen. Der Druck im Reaktor wird über ein Manometer, das sich auf der Abgasleitung zum Kühler befindet, gemessen und über einen Druckregler konstant gehalten. Die Reaktionstemperatur wird über ein im Reaktionsraum befindliches Thermometer kontrolliert und über das Kontaktthermometer eines mit Öl betriebenen Umwälzthermostaten gesteuert. Der Reaktor ist für Temperaturen bis 200 °C und Drücke bis 12 bar zugelassen.

Zur Abscheidung von mitgeschleppten Dämpfen des aus dem Reaktor austretenden Gasstroms wird ein wassergekühlter Kondensator benutzt. Dieser ist aus korrosionsbeständigem V4A-Stahl mit einer gewendelten Kühlschlange in der Art eines Intensivkühlers hergestellt. Am unteren Ende des Kondensators befindet sich zur Trennung des wäßrigen Kondensats vom organischen Anteil, der in den Reaktor zurückfließt, ein Wasserabscheider. Nach Passieren des Druckreglers erfolgt die Entspannung des Gasstroms auf Atmosphärendruck. In den nachgeschalteten mit Aceton/Trockeneis temperierten Kühlfallen aus Glas werden noch vorhandene Flüssigkeitsreste auskondensiert.

Die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas erfolgt mit Hilfe eines thermomagnetischen Sauerstoffanalysators. Vor Eintritt in dieses Gerät wird das Gas durch ein mit Silikagel gefülltes Trockenrohr geleitet. Bei Volumenströmen von 30 bis 60 l/h ist der Analysator auf $\pm$ 5 % genau. Der austretende Volumenstrom wird über ein Rotameter gemessen.

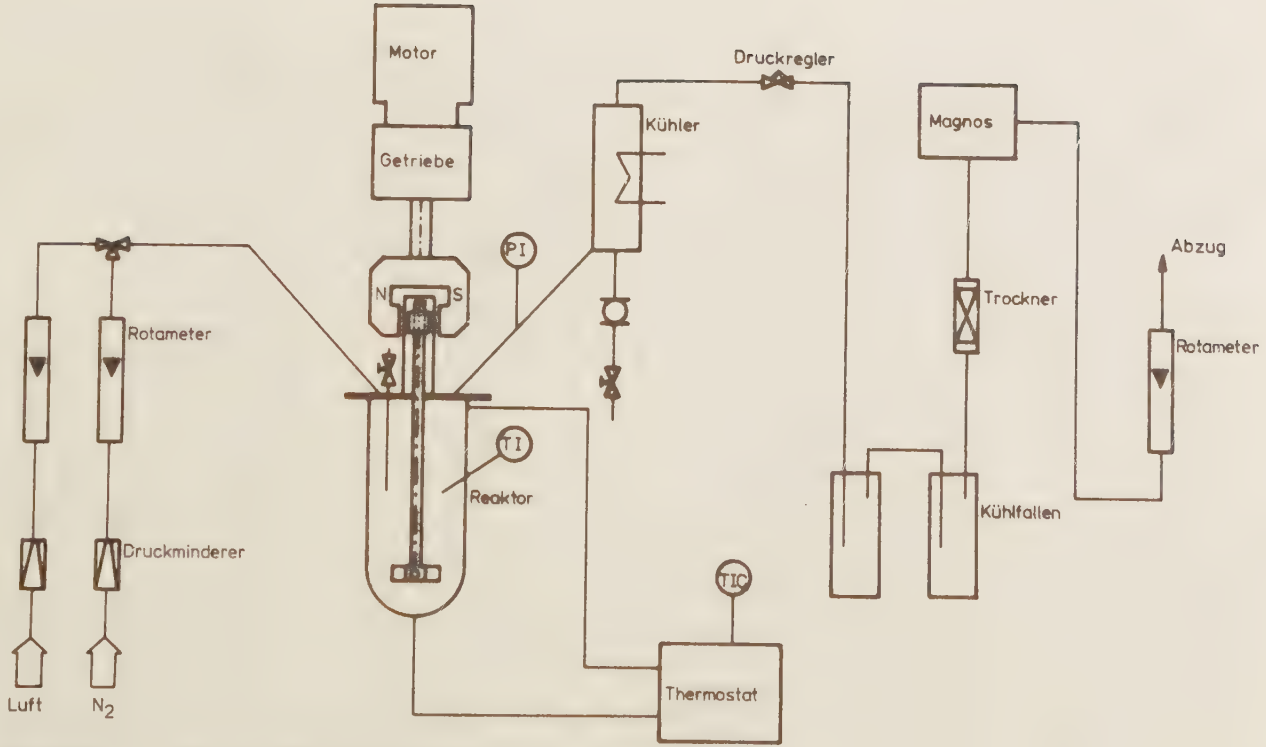


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur

3.2 Versuchsdurchführung

Die Reaktionsmischung (ca. 350 ml) bestehend aus den gewünschten Mengen an p-Xylol, p-Toluylaldehyd, Kobaltnaphthenat und als Verdünnungsmittel Chlorbenzol oder Benzoesäuremethylester wurde in den Reaktor eingefüllt und unter Stickstoff-Zufuhr auf 100 °C aufgeheizt. Kurz vor Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die erste Probe genommen. Um eine repräsentative Zusammensetzung des Reaktionsgemischs zu erhalten, wurde bei allen Probenahmen zuerst ca. 5 bis 8 g als Vorprobe und danach die eigentliche Probe entnommen. Sobald die Reaktionstemperatur erreicht war, wurde von Stickstoff auf Luft bzw. sauerstoffangereicherte Luft definierter Strömungsgeschwindigkeit umgestellt. Je nach Verdünnung des Xylols wurden in Zeitabständen von 40 bis 90 min weitere Proben durch Herausdrücken von ungefähr 1 bis 2 g des Reaktorinhalts genommen; diese wurden sofort auf Trockeneis abgekühlt und bis zur Analyse im Tiefkühlschrank eingefroren. Die Konzentration des Sauerstoffs im Abgasstrom wurde kontinuierlich während der Versuchsdauer gemessen. Der Austrag an organischer Phase (Xylol und Verdünnungsmittel), die überwiegend in den Kühlfallen anfiel sowie an wäßriger Phase (mit geringen Anteilen Ameisensäure) im Wasserabscheider des Kondensators, wurde nach Versuchsende quantitativ bestimmt.

3.3 Analytik

Bei der Vielzahl an chemisch sehr unterschiedlichen Reaktionsprodukten, die bei der Oxidation auftreten, ist eine Analytik notwendig, die sowohl die mengenmäßig wesentlichen Reaktionskomponenten aufzutrennen als auch quantitativ zu erfassen vermag.

Als geeignete Methode zur quantitativen Analyse der dem Reaktor entnommenen Flüssigkeitsproben wurde die Hochdruckflüssigkeitschromatographie angewandt. Das benutzte System besteht aus den Teilen:

- Zwei-Kolbenpumpe
- Einspritzblock
- Trennsäule
- UV-Detektor

Als Eluent wurde ein ternäres Gemisch aus Wasser, Methanol und Acetonitril eingesetzt. Der Eluent wurde von den im gegenläufigen Takt arbeitenden Kolben der Pumpe mit einer konstanten Fließgeschwindigkeit von 1 ml/min bei einem Vordruck von 70 bar durch Einspritzblock, Säule und Detektor gefördert. Im Einspritzblock, eine als "by-pass" ausgearbeitete Probenschleife, wurden die Proben mittels Mikroliterspritze (1 µl ± 2 % und 4 µl ± 1.5 % bei sehr kleinen Produktkonzentrationen) zugeführt. In der auf 34 °C thermostatisierten, mit unpolarem C_{18}-Kohlenwasserstoff auf Silikagel gefüllten Säule erfolgte die Auftrennung der Probenkomponenten und im UV-Detektor, der mit einer festeingestellten Wellenlänge von 254 nm Hg-Licht arbeitete, deren Quantifizierung.

Um eine hinreichende Auftrennung der Probenkomponenten zu erreichen, mußten zwei verschiedene Eluentengemische verwendet werden. Zur Trennung einkerniger Reaktionsprodukte und Benzoesäuremethylester wurde ein Gemisch aus 17.7 % Acetonitril, 8.3 % Methanol, 0.1 % Phosphorsäure und 73.9 % bidestilliertem Wasser eingesetzt. p-Xylol, mehrkernige Reaktionsprodukte und Chlorbenzol wurden von einem Gemisch aus 47.7 % Acetonitril, 8.3 % Methanol, 0.1 % Phosphorsäure und 43.9 % bidestilliertem Wasser eluiert.

Zur quantitativen Bestimmung der Reaktiosnprodukte wurde eine Absoluteichung mit Reinsubstanzen bei verschiedenen Konzentrationswerten durchgeführt, wobei die Peakflächen im Chromatogramm durch das Produkt aus Höhe mal Halbwertsbreite bestimmt und auf die eingespritzte Menge bezogen wurden. Vor der Analyse wurden die Proben mit einer definierten Menge an Methanol/Tetrahydrofuran (1:1 - Mischung) in Lösung gebracht. Zur Identifizierung der einzelnen Produkte wurden deren Retentionszeiten mit denen der Reinsubstanzen verglichen.

Charakteristische Chromatogramme einer vollständigen Analyse sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt. In der Tabelle 1 sind die gefundenen Produkte und deren Konzentrationswerte bei einem Umsatz von ca. 15 % wiedergegeben.

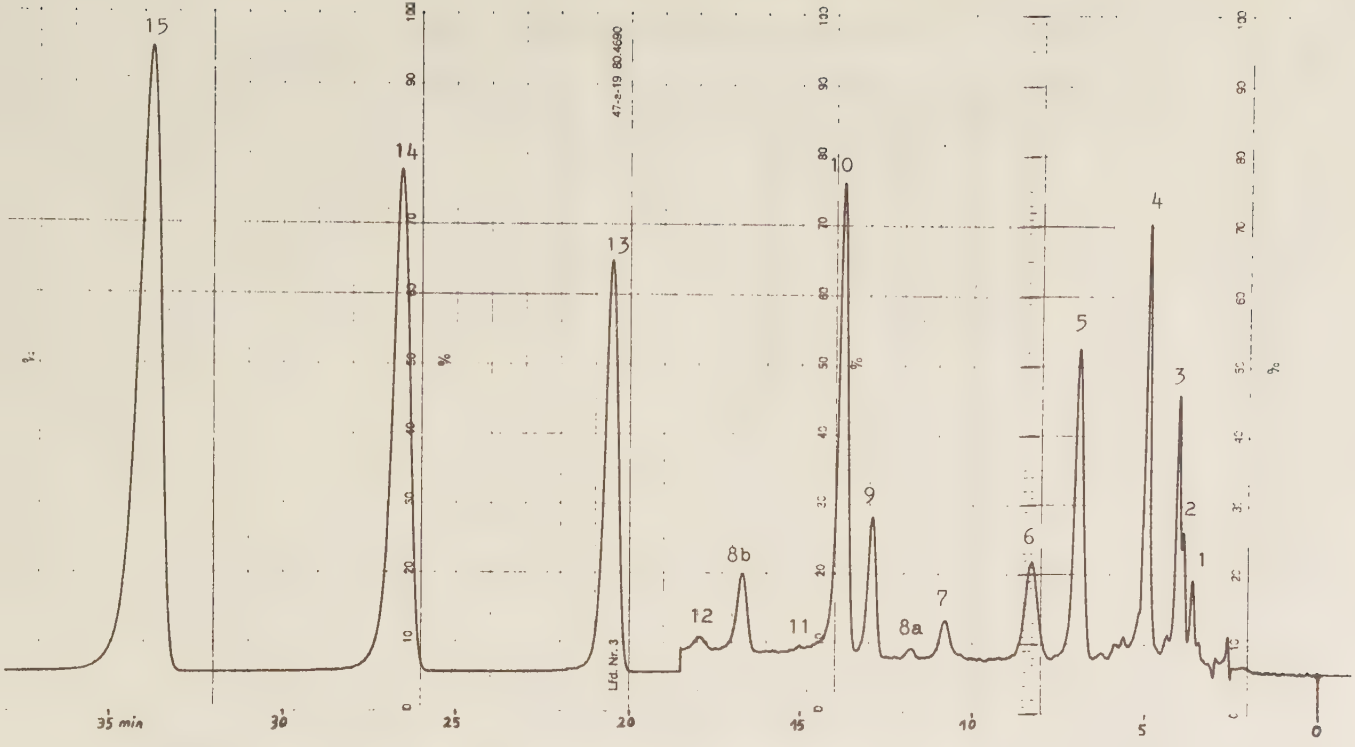


Abbildung 3: Chromatogramm der Oxidationsprodukte einer vollständigen Analyse (c^{o}_{pX} = 1.9 mol/kg, p_{O_2} = 1.4 bar) nach der HPLC-Methode I

Produkte, die nach der HPLC-Methode I erfaßt werden

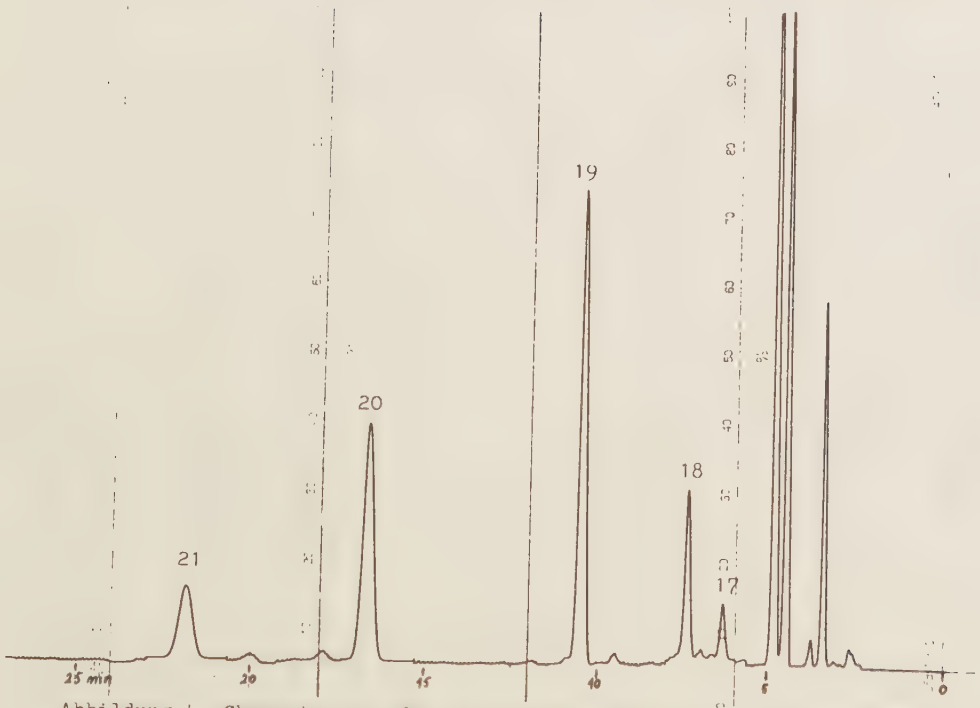


Abbildung 4: Chromatogramm der Oxidationsprodukte einer vollständigen Analyse (c^{o}_{pX} = 1.9 mol/kg, p_{O_2} = 1.4 bar) nach der HPLC-Methode II

Tabelle 1: Exemplarische Darstellung einer vollständigen Analyse der Reaktionsprodukte und ihrer Konzentrationswerte (Versuch 27: c^{o}_{pX} = 1.9 mol/kg, p_{O_2} = 1.4 bar)

Nr.	Substanz	Abschwächung	Konzentration (mol/kg)
HPLC - Methode I			
1	Terephthaldialkohol	0.02	$5.1 \cdot 10^{-5}$
2	Terephthalalkoholsäure	0.02	$8.5 \cdot 10^{-5}$
3	Terephthalalkoholaldehyd	0.02	$6.8 \cdot 10^{-5}$
4	Terephthalsäure	0.16	$2.5 \cdot 10^{-3}$
5	Terephthalaldehydsäure	0.16	$2.9 \cdot 10^{-3}$
6	Terephthaldialdehyd	0.02	$7.4 \cdot 10^{-4}$
7	Benzoesäure	0.02	$8.3 \cdot 10^{-3}$
8a	Kobalt(III)benzcarboxylat	0.02	$3 \cdot 10^{-6}$
8b	Kobelt(III)methylbenzcarboxylat	0.02	$6.9 \cdot 10^{-5}$
9	p-Toluylalkohol	0.02	$4.1 \cdot 10^{-3}$
10	Benzaldehyd	0.02	$1.1 \cdot 10^{-3}$
11	p-Kresol	0.02	$1.1 \cdot 10^{-3}$
12	p-Xylolhydroperoxid	0.02	$3.1 \cdot 10^{-4}$
13	p-Toluylsäure	1.28	$2.3 \cdot 10^{-1}$
14	p-Toluylaldehyd	0.32	$8.3 \cdot 10^{-2}$
15	Benzoesäuremethylester	1.28	5.9
16	Toluol	0.02	$3.3 \cdot 10^{-2}$
HPLC - Methode II			
17	p-Toluylsäuremethylester	0.064	$7.9 \cdot 10^{-3}$
18	Chlorbenzol, Toluol	0.064	$4.1 \cdot 10^{-2}$ (Toluol)
19	p-Xylol	0.512	1.3
20	p-Toluylsäureanhydrid	0.256	$3.3 \cdot 10^{-3}$
21	p-Toluylsäure-p-toluylester	0.064	$2.0 \cdot 10^{-4}$

Bei Xylolumsätzen oberhalb 10 % treten noch weitere Substanzpeaks im Chromatogramm auf (s. Abbildung 4), deren Quantität zwischen 3 und 6 % des Umsatzes ausmacht. Diese, im Chromatogramm der HPLC-Methode II erkennbaren Peaks, wurden bei einer sehr niedrigen Abschwächung von 0.016 aufgenommen. Die in Tabelle 1 aufgeführten Abschwächungswerte für die einzelnen Substanzen weisen auf deren Nachweisempfindlichkeit hin. Substanzen mit hoher UV-Aktivität (hohem Extinktionskoeffizienten) wie beispielsweise Toluylsäure und Toluylaldehyd können bereits in sehr kleinen Konzentrationen erfaßt werden und benötigen bei großen Konzentrationen eine hohe Abschwächung. Im Gegensatz dazu besitzen Substanzen wie z. B. Toluol und Toluylalkohol eine geringe UV-Empfindlichkeit, die in gleicher Größenordnung wie die des aromatischen Grundkörpers liegt, und benötigen daher schon bei höheren Konzentrationen eine geringe Abschwächung. Die aus der UV-Empfindlichkeit resultierende Analysengenauigkeit der einzelnen Substanzen wird in Kapitel 3.5 behandelt.

In den Messungen mit Chlorbenzol als Verdünnungsmittel wurde der Toluolpeak vom Chlorbenzolpeak vollständig überdeckt, so daß Toluol im Chromatogramm der HPLC-Methode I bestimmt werden mußte, allerdings wegen der langen Retentionszeit (72 min) mit einer größeren Ungenauigkeit. Die Peakflächen von Chlorbenzol wurden um den Toluolanteil korrigiert.

Zur quantitativen hochdruckflüssigkeitschromatografischen Analyse solcher Produkte, die nicht als Reinsubstanzen erhältlich waren, mußte eine zweite Bestimmungsmethode herangezogen werden, damit deren Peakflächen in den HPLC-Chromatogrammen Konzentrationswerte zugeordnet werden konnte. Zu diesen Produkten zählen: p-Xylolhydroperoxid, p-Pertoluylsäure sowie Kobalt(III)-benzcarboxylat und -4-methylbenzcarboxylat, die anhand der jodometrischen Titration nach Lux /50/ quantitativ bestimmt wurden.

Die Eichung von Persäure und Xylolhydroperoxid erfolgte in der Weise, daß zu einer sauerstofffreien Lösung aus Essigsäure und Chloroform (2:1) sowie einem Überschuß an Kaliumjodid, die jeweilige peroxidhaltige Lösung hinzugegeben und gegen eine Thiosulfat-Maßlösung titriert wurde.

Vor der Quantifizierung der vorstehend genannten Kobalt(III)-spezies mußte eine Identifizierung der zugehörigen Peaks im Chromatogramm stattfinden. HPLC-Chromatogramme, mit geringen Mengen (ca. 10^{-3} mol/kg) verschiedener Kobalt(III)komplexe aufgenommen, zeigten Peaks in gleicher Größenordnung wie Peak Nr. 8b in Abbildung 3, die wegen der unterschiedlichen Liganden stark differierende Retentionszeiten aufwiesen (Kobalt(III)-acetylacetonat: t_{Ret} = 18 min; Kobalt(III)acetat: t_{Ret} = 4 min). Aufgrund der Tatsache, daß der Essigsäurepeak (t_{Ret} = 4.5 min) nahe beim Kobalt(III)peak seines Salzes liegt, wurde in Analogie dazu angenommen, daß Peak Nr. 8b von Kobalt(III)-4-methylbenzcarboxylat und Peak Nr. 8a von Kobalt(III)benzcarboxylat hervorgerufen wird.

Zur Eichung des Hochdruckflüssigkeitschromatographen für die quantitative Kobalt(III)-Bestimmung wurden Lösungen der Oxidation von unverdünntem p-Xylol bei verschiedenen Umsätzen herangezogen. Nach Filtration dieser Lösungen wurden sowohl HPLC-Chromatogramme aufgenommen als auch durch jodometrische Titration unter Berücksichtigung der Hydroperoxidmenge der entsprechende Gesamtkobalt(III)gehalt ermittelt. Dieser wurde der Peakfläche des Kobalt(III)-4-methylbenzcarboxylats (Peak Nr. 8b in Abbildung 3) zugeordnet, weil dessen Peakfläche ca. zwanzig mal größer als die Peakfläche des Kobalt(III)benzcarboxylats (Peak Nr. 8a in Abbildung 3) war. Der resultierende Eichfaktor wurde für beide Kobaltspezies verwendet. Um zu überprüfen, ob die jodometrische Titration einen Einfluß auf andere Produkte hat, wurde ein quantitativer Vergleich aller übrigen Substanzmengen vor und nach der Titration durchgeführt. Dieser erbrachte innerhalb der Fehlergenauigkeit keine signifikanten Unterschiede.

In der wäßrigen Phase des Wasserabscheiders und der Kühlfallen sich ansammelnde Ameisensäure wurde maßanalytisch, das Wasser durch Karl-Fischer-Titration nach der Deadstop-Methode /51/ ermittelt. Die Identifizierung der Ameisensäure erfolgte über eine potentiometrische Titration anhand des Umschlagpotentials, die Quantifizierung über eine Titration mit NaOH-Maßlösung und Phenolphthalein als Indikator.

Die Sauerstoffkonzentration des Abgasvolumenstroms wurde mit Hilfe des Sauerstoffmeßgeräts Magnos 2T, dem das Meßprinzip des temperaturabhängigen paramagnetischen Verhaltens von Sauerstoff zugrundeliegt, bestimmt.

3.4 Verwendete Materialien

Alle Chemikalien wurden so verwendet, wie sie vom Hersteller geliefert worden waren. Die Sauerstoff/Stickstoff-Gasgemische für die Reaktionsführung enthielten 21 Vol. %, 40 Vol. % und 60 Vol. % Sauerstoff. Der Katalysator Kobaltnaphthenat enthielt 8 Ma. % Kobalt.

Gase für die Reaktionsführung

N_2 99.99 Vol. %	Messer - Griesheim
N_2/O_2 - Gasgemische	Messer - Griesheim

Chemikalien

p-Xylol, Chlorbenzol und Benzoesäuremethylester	Fluka p.a.
Kobalt(II)naphthenat	Baker p.a.

Flüssigkeiten für die Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Methanol, Acetonitril	Baker p.a.
Phosphorsäure	Merck p.a.

3.5 Fehlerbetrachtung

Der Meßfehler, der bei der Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit auftritt, ist von der Genauigkeit des Magnos und der Durchflußmesser abhängig. Mit den Durchflußmessern konnte der Luftvolumenstrom auf $\pm$ 5 % genau konstant gehalten werden. Der Meßfehler am Magnos betrug $\pm$ 5 % in den Messungen, in denen zur Oxidation Luft eingesetzt wurde. Bei Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft mußte der Abgasvolumenstrom mit Stickstoff verdünnt werden, um im Skalenbereich des Magnos zu bleiben. Hierbei traten durch Druckschwankungen Meßfehler von $\pm$ 20 % auf. Aus diesem Grunde wurde für die Versuche mit sauerstoffangereicherter Luft der Sauerstoffverbrauch über die sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte berechnet. Ein Vergleich zwischen gemessenen

und berechneten Werten der in unverdünntem p-Xylol mittels Luft durchgeführten Versuche ergab Unterschiede von ± 4 %, so daß ein Gesamtfehler von ± 9 % für die berechnete Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit resultiert.

Der Gesamtfehler in den gemessenen Konzentrations-Zeit-Kurven setzt sich im wesentlichen aus Fehlern der eingestellten Gasvolumenströme und Analysenfehlern zusammen. Der Meßfehler des benutzten Analysenverfahrens hing von der Konzentration der Komponenten im Reaktionsgemisch ab:

Substanz	Konzentrationsbereich	Fehlerbereich
HPLC-Methode I		
Terephthalsäure	0.005 - 0.0007 mol/kg	3 - 7 %
Terephthalaldehydsäure	0.004 - 0.0006 mol/kg	3 - 5 %
Terephthaldialdehyd	0.005 - 0.0006 mol/kg	4 - 8 %
Benzoesäure	0.02 - 0.002 mol/kg	4 - 8 %
p-Toluylalkohol	0.04 - 0.005 mol/kg	5 - 10 %
Benzaldehyd	0.01 - 0.0005 mol/kg	2 - 6 %
p-Toluylsäure	0.1 - 0.005 mol/kg	2 - 4 %
p-Toluylaldehyd	0.02 - 0.001 mol/kg	2 - 4 %
Benzoesäuremethylester	0.3 - 0.02 mol/kg	4 - 6 %
Toluol	0.04 - 0.005 mol/kg	10 - 15 %
HPLC-Methode II		
p-Toluylsäuremethylester	0.01 - 0.001 mol/kg	3 - 5 %
Chlorbenzol	0.3 - 0.01 mol/kg	1 - 3 %
Toluol	0.04 - 0.005 mol/kg	5 - 8 %
p-Xylol	0.7 - 0.05 mol/kg	1 - 3 %
p-Toluylsäureanhydrid	0.01 - 0.001 mol/kg	3 - 5 %
p-Toluylsäure-p-toluylester	0.01 - 0.001 mol/kg	4 - 8 %

Die Menge des zur Homogenisierung der Proben benutzten Lösungsmittels wurde so gewählt, daß die Konzentration der wichtigsten Reaktionskomponenten nach Möglichkeit innerhalb des oben angegebenen Konzentrationsbereichs lag.

Terephthaldialkohol, -alkoholsäure, -alkoholaldehyd, Ameisensäure und p-Xylolhydroperoxid waren in so kleiner Konzentration vorhanden, daß ihr Analysenfehler im Bereich von 10 bis 50 % lag.

4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Einleitend werden die Zielsetzungen, die zur Wahl der einzelnen Experimente und ihrer Bedingungen führten, dargestellt. Im Anschluß daran werden zunächst die Ergebnisse der einführenden Untersuchungen zum Stofftransporteinfluß auf die Reaktion - die richtungsweisend für die Reaktionsbedingungen der nachfolgenden Oxidationsversuche waren - und zu Einzelschritten im Reaktionsablauf - die Entscheidungshilfen hinsichtlich mechanistischer Interpretationen geben sollten - beschrieben. Dann folgen die Ergebnisse der Hauptuntersuchung, in der die Produktverteilung sowie Sauerstoff- und Xylolverbrauch der Reaktion in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Reaktionszeit gemessen wurden. Eine Diskussion der erhaltenen experimentellen Ergebnisse wird in Kapitel 6 gesondert durchgeführt.

4.1 Zielsetzung der durchgeführten Experimente und ihre Bedingungen

Für die Oxidation von p-Xylol, die in sauerstoffreicher und sauerstoffarmer Lösung erfolgte, war zu klären,

a) welchen Einfluß Transportlimitierungen an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit auf die Produktverteilung, insbesondere im Hinblick auf unerwünschte Nebenprodukte nehmen,

b) welche Unterschiede dabei in der Produktverteilung auftreten, um damit Hinweise auf das zugrunde liegende Reaktionsschema zu erhalten.

Weiterhin sollten die gemessenen Daten die Ableitung kinetischer Ansätze zur Beschreibung des Reaktionsablaufs ermöglichen.

Voruntersuchungen

Um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit stofftransportlimitiert wird, wurde in den einleitenden Untersuchungen die Abhängigkeit der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit von der Rührerdrehzahl und dem Gasdurchsatz bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gemessen. Die Reaktionsbedingungen waren: 0.3 bis 1.5 bar Sauerstoffpartialdruck, 1000 bis 1350 1/min Rührerdrehzahl und 300 bis 1100 ml/min Gasdurchsatz; die Reaktionstemperatur von 100 °C, Katalysator-

konzentration von 10^{-3} mol/kg, Xylolkonzentration von 9.1 mol/kg, Toluylaldehydkonzentration von 0.3 mol/kg und das Reaktionsvolumen von 350 ml wurden konstant gehalten.

In Messungen mit verschiedenen Reaktionsprodukten der Xyloloxidation wurde zunächst untersucht, in welchem Umfange Reaktionen zwischen den einzelnen Reaktionsprodukten stattfinden. Diese Messungen wurden bei folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt:

- 1 bar Gesamtdruck
- 100 °C Reaktionstemperatur
- 700 ml/min Stickstoffdurchsatz
- 1350 1/min Rührerdrehzahl

Konzentrationswerte der eingesetzten Substanzen in Xylol:

- 0.7 mol/kg Toluylsäure
- 0.8 mol/kg Toluylalkohol
- 0.7 mol/kg Toluylaldehyd

Anschließend wurde der Kobalt-katalysierte Zerfall peroxidischer Verbindungen untersucht, um Aufschluß über die dabei entstehenden Zerfallsprodukte zu erhalten. Die Betriebsbedingungen waren:

- 1 bar Gesamtdruck
- 25 °C Reaktionstemperatur
- 700 ml/min Stickstoffdurchsatz
- 1350 1/min Rührerdrehzahl

Konzentrationswerte der eingesetzten Substanzen:

10^{-3} mol/kg Kobaltnaphthenat in

1. $2.1 \cdot 10^{-1}$ mol/kg Xylolhydroperoxid in Xylol
2. 10^{-2} mol/kg Pertoluylsäure in Xylol
3. 10^{-2} mol/kg Pertoluylsäure in Benzoesäuremethylester unter Zusatz von 2 mol/kg Toluylaldehyd.

Hauptuntersuchungen

Zur Untersuchung der Produktverteilung wurde die Abhängigkeit der Konzentration der entstandenen Reaktionsprodukte von der Reaktionszeit in dem mit der Reaktionsmischung gefüllten und kontinuierlich von einer sauerstoffhaltigen Gasmischung durchströmten Reaktor ermittelt. Die Geschwindigkeit der Umsetzung

wurde über den zeitlichen Verbrauch an Sauerstoff bzw. Xylol bestimmt. Insgesamt wurden 17 Messungen bei gleicher Temperatur und Katalysatorkonzentration mit Sauerstoffpartialdrücken von 0.1 bis 3.3 bar sowie Xyloikonzentrationen von 9.1 bis 1.9 mol/kg durchgeführt. Die Bedingungen der einzelnen Versuche sind in Tabelle 2 enthalten.

In dieser Tabelle sind die Eduktkonzentrationen an Xylol und Toluylaldehyd, das benutzte Verdünnungsmittel sowie der Gesamtdruck und der im Reaktor vorliegende Sauerstoffpartialdruck eingetragen. Weiterhin ist die jeweilige Versuchsdauer und der dazugehörige Umsatz an Xylol aufgeführt. Das Versuchsende und damit der erreichbare Endumsatz war dadurch bestimmt, daß das Probenahmeventil durch ausgefallene Reaktionsprodukte verstopfte. Die Ergebnisse der Produktverteilung und des Sauerstoffverbrauchs der Oxidationsmessungen sind im Anhang A 1 zusammengestellt.

4.2 Ermittlung des kinetisch- und diffusionsbestimmten Bereiches der Reaktion

Um aufzuklären, inwieweit Stofftransportvorgänge Einfluß nehmen auf die Produktzusammensetzung, war zunächst von Interesse, festzustellen, bei welchen Sauerstoffpartialdrücken die Umsetzung durch den Stofftransport limitiert wird. Als Nachweis diente die in Abhängigkeit der Änderung hydrodynamischer Bedingungen (Bedingungen s. Kapitel 4.1: Voruntersuchungen) bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken erzielte Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Eingetragen sind die bei mehreren Sauerstoffpartialdrücken gemessenen Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Rührerdrehzahl und Gasdurchsatz. Die relative Abweichung der Verbrauchsgeschwindigkeit des Sauerstoffs $\Delta \bar{r}_{O_2}$ bezieht sich auf die Änderung in der Rührerdrehzahl bei konstantem Gasdurchsatz und Sauerstoffpartialdruck.

Wie man aus den Daten der Tabelle 3 ersieht, ist bei einem Sauerstoffpartialdruck unterhalb 1.1 bar die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit eine Funktion der Rührerdrehzahl und des Gasdurchsatzes.

Tabelle 2: Experimentelle Bedingungen der durch Kobaltnaphthenat (10^{-3} mol/l) katalysierten Oxidation von p-Xylol
Reaktionstemperatur: 100°C; Rührerdrehzahl des Turbinenrührers im Reaktor: 1350 1/min

Vers. Nr.	$c^o_{p\text{-Xylol}}$ mol/kg	Verdünnungsmittel	c^o_{pTALD} mol/kg	p_{ges} bar	p_{O_2} bar	t_{ges} min	U_{ges} %
23	9.08		0.31	6.9	2.38	335	35.8
29	9.08		0.29	6.9	1.21	218	27.9
19	9.08	unverdünnt	0.29	2.1	0.61	292	26.9
3	9.06		0.31	2.1	0.30	335	25.5
28	9.08		0.29	1.0	0.10	405	15.0
20	6.49		0.22	4.9	1.65	363	29.2
21	6.49		0.22	6.9	2.45	296	26.3
22	6.49		0.21	9.0	3.30	300	26.0
18	6.51		0.23	2.1	0.62	428	34.4
31	6.46	Chlorbenzol	0.21	1.0	0.09	373	16.4
24	4.08		0.13	6.9	2.48	896	50.2
17	4.08		0.13	2.1	0.62	700	38.1
30	4.04		0.13	1.0	0.10	420	21.6
16	1.93		0.063	2.1	0.63	645	17.5
25	6.54		0.21	4.8	2.60	400	40.8
26	4.14	Benzoesäure-	0.13	4.8	2.75	707	44.7
27	1.95	methylester	0.064	3.8	1,44	2137	45.4

Tabelle 3: Abhängigkeit der bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken (p_{O_2}) gemessenen Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeiten (r_{O_2}) von Rührerdrehzahl (N) und Gasdurchsatz ($\dot{V}_{gas}$)

p_{ges} bar	p_{O_2} bar	N 1/min	$\dot{V}_{gas}$ ml/min	r_{O_2} mmol/kg min	$\Delta \bar{r}_{O_2}$ %
2	0.3	1000	510	5.3	
2	0.3	1350	510	9.1	53
2	0.33	1000	1085	7.05	
2	0.33	1350	1085	9.8	33
4	0.66	1000	640	11.25	
4	0.66	1350	640	13.2	16
6	1.05	1000	310	13.4	
6	1.05	1350	310	15.55	14.4
6	1.1	1000	395	14.6	
6	1.1	1350	395	15.8	7.6
6	1.15	1000	490	15.95	
6	1.15	1350	490	15.95	0
6	1.15	1350	470	16.35	
9	1.5	1000	310	16.4	
9	1.5	1350	310	16.3	0.3

Bei p_{O_2}-Werten von 1.1 bar hängt die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit nur dann von der Rührerdrehzahl ab, wenn der Gasdurchsatz < 490 ml/min im Reaktor ist. Unter den Betriebsbedingungen Sauerstoffpartialdruck ≙ 1.1 bar und Rührerdrehzahl = 1350 1/min ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit unabhängig vom angewendeten Gasdurchsatz. Anhand dieser Meßergebnisse wurde in den nachfolgenden Oxidationsversuchen mit Produktanalyse der Sauerstoffpartialdruck so eingestellt, daß sowohl der kinetische als auch der durch Stofftransport limitierte Bereich der Reaktion gemessen werden konnte.

4.3 Reaktion zwischen p-Toluylsäure, p-Toluylalkohol und p-Toluylaldehyd

Um festzustellen, ob und in welchem Maße die während der Oxidation gebildeten nichtperoxidischen Produkte miteinander reagieren, wurden unter Ausschluß von Sauerstoff verschiedene binäre Produktkombinationen getestet (Bedingungen s. Kapitel 4.1:Voruntersuchungen).

Der Versuch mit p-Toluylsäure und p-Toluylalkohol sollte Aufschluß darüber geben, wieviel p-Toluylsäure-p-toluylester aufgrund der Reaktion zwischen Säure und Alkohol gebildet wird, um beurteilen zu können, in welchem Maße diese Reaktion für den in den Oxidationsversuchen gefundenen Ester verantwortlich ist. Gemessen wurde die Esterkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 eingetragen.

Unter der Annahme eines Zeitgesetzes zweiter Ordnung für die Bildungsgeschwindigkeit des Esters wurde anhand der Anfangskonzentrationen von Toluylsäure (pTS) und Toluylalkohol (pTALK) sowie den gemessenen Konzentrationen an Toluylsäuretoluylester (pTSTE) die Geschwindigkeitskonstante k nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\ln \frac{A_o\,(B_o - X)}{B_o\,(A_o - X)} = k\,(B_o - A_o)\,t$$

Hierbei sind:

$A_o = c_{pTS} = 0.7$ mol/kg, $B_o = c_{pTALK} = 0.8$ mol/kg, $X = c_{pTSTE}$

Es resultierte eine Geschwindigkeitskonstante k von $(1.5 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$ kg/mol min.

Der so vorausberechenbare mengenmäßige Anteil des Toluylsäuretoluylesters in den einzelnen Oxidationsmessungen aus der Reaktion zwischen Alkohol und Säure, macht in den Messungen mit einem Sauerstoffpartialdruck ≥ 1 bar (wo nur wenig Ester entstand) weniger als 16 % und in den Messungen mit einem Sauerstoffpartialdruck ≈ 0.1 bar (wo viel Ester entstand) weniger als 1 % der beobachteten Menge aus, d. h., daß der Ester nahezu ausschließlich über einen anderen Mechanismus entsteht.

Tabelle 4: Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Toluylsäuretoluylester-Bildung aus der Reaktion von Toluylsäure mit Toluylalkohol

t min	c_{pTSTE} mmol/kg	k 10^{-5} kg/mol·min
0	0.42	-
72	1.01	1.46
148	1.66	1.50
204	2.02	1.40
259	2.43	1.64
290	2.90	1.46

In weiteren Versuchen mit p-Toluylsäure und p-Toluylaldehyd sowie p-Toluylaldehyd und p-Toluylalkohol in xylolischer Lösung unter N_2-Atmosphäre wurde untersucht, ob mehrkernige Produkte gebildet werden. Es wurde jedoch keine Produktbildung festgestellt.

4.4 Reaktionen peroxidischer Verbindungen

An den Experimenten mit peroxidischen Verbindungen[1)] in Gegenwart katalytischer Mengen von Kobaltnaphthenat interessierten die dabei entstehenden Zerfallsprodukte, um Hinweise für die Wirkungsweise des Katalysators und damit Hinweise für mechanistische Aussagen zu erhalten. Die Bedingungen der durchgeführten Versuche sind in Kapitel 4.1 Abschnitt: Voruntersuchungen aufgeführt.

4.4.1 Reaktionen der Pertoluylsäure

Die in Xylol bei Raumtemperatur und unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführte Umsetzung von Pertoluylsäure ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg) mit Kobaltnaphthenat ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) erfolgte schlagartig nach Zugabe der Katalysatorlösung unter Gasbildung (O_2,CO_2) und Verfärbung der Reaktionslösung nach dunkelgrün.

Es bildeten sich ca. $9 \cdot 10^{-3}$ mol/kg Toluylsäure und geringe Mengen Toluol ($0.2\ 10^{-3}$ mol/kg). Nach längerem Stehenlassen der Reaktionslösung (über Nacht) wurden auch Spuren an Toluylsäuretoluylester festgestellt, dessen Anteil nach mehreren Tagen noch etwas zunahm. Die Grünfärbung (Co^{III}) der Lösung hielt über diesen Zeitraum an. Bei Zerfall in aldehydischer Lösung wurde neben Toluylsäure ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg) und Toluol ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg) auch ca. $4 \cdot 10^{-4}$ mol/kg Toluylsäureanhydrid sowie Spuren an RCOCOR (4,4' - Dimethylbenzil) gefunden.

Aus dem Persäure-Zerfall könnte also als Hauptprodukt Toluylsäure entstammen, die sowohl in xylolischer als auch aldehydischer Lösung gleich schnell gebildet wird.

4.4.2 Reaktionen des p-Xylolhydroperoxids

Eine Lösung von $2.1 \cdot 10^{-1}$ mol/kg von Xylolhydroperoxid in Xylol reagierte mit Kobaltnaphthenat ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) bei Raumtemperatur und unter Stickstoff-Atmosphäre zu folgenden Produkten:

---

[1] Die Herstellungsmethode dieser Substanzen ist dem Organikum /52/ entnommen.

	nach 1.5 min	nach 90 min
Toluylalkohol	$0.9 \cdot 10^{-2}$ mol/kg	$7.7 \cdot 10^{-2}$ mol/kg
Xylolhydroperoxid	$1.9 \cdot 10^{-1}$ "	$0.6 \cdot 10^{-1}$ "
Toluylsäure	$0.4 \cdot 10^{-3}$ "	$0.1 \cdot 10^{-2}$ "
Toluylaldehyd	$0.7 \cdot 10^{-2}$ "	$8.0 \cdot 10^{-2}$ "
Toluylsäuretoluylester	0 "	$1.0 \cdot 10^{-4}$ "

Es wurde kein Toluol oder Toluylsäureanhydrid beobachtet.

Aus dem Hydroperoxid-Zerfall gehen also im wesentlichen Toluylaldehyd und Toluylalkohol hervor.

4.5 Abhängigkeit der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Die Verbrauchsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in unverdünntem Xylol ist in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für 5 verschiedene Sauerstoffpartialdrücke in Abbildung 5 aufgetragen.

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeiten der Messungen oberhalb 0.3 bar fast unmittelbar zu Reaktionsbeginn (nach ungefähr 1 bis 2 min, resultierend aus $t_{beobachtet} - t_{Totzeit}$) ihren höchsten Wert erreichen und mit zunehmender Reaktionsdauer über einen Bereich konstanter Größe ständig abnehmen. Beim niedrigsten Sauerstoffpartialdruck von 0.1 bar tritt eine Änderung der Abhängigkeit auf; und zwar steigt die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit mit zunehmender Oxidationsdauer über den ursprünglichen Wert leicht an. Darüber hinaus weisen die Verbrauchsgeschwindigkeiten bei p_{O_2}-Werten $\geq$ 1.2 bar innerhalb der graphisch dargestellten Fehlergrenzen über den gesamten Verlauf gleiche Beträge auf, während unterhalb dieser p_{O_2}-Werte mit fallendem Sauerstoffpartialdruck auch der Betrag der maximal erreichbaren Geschwindigkeit fällt.

Auf eine Darstellung der geschilderten Zusammenhänge für die Messungen in mit Chlorbenzol bzw. Benzoesäuremethylester verdünntem Xylol wird verzichtet, da diese die gleichen Abhängigkeiten aufweisen wie im oben beschriebenen Fall.

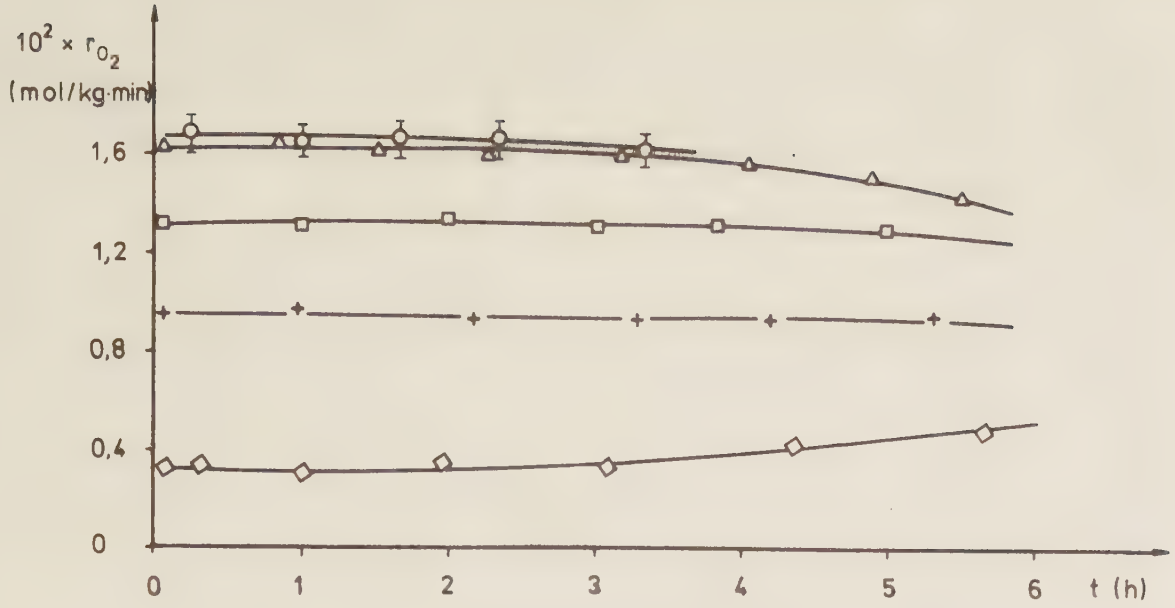


Abbildung 5: Abhängigkeit der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit r_{O_2} der Oxidation von unverdünntem p-Xylol von der Reaktionszeit t bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2}
(Δ: 2.4, o: 1.2, □: 0.6, +: 0.3, ◇: 0.1 bar)

Der Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes auf die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit ist in Abbildung 6 gezeigt. Die Geschwindigkeitswerte stellen gegen t = 0 extrapolierte Anfangsgeschwindigkeiten dar.

Die Verbrauchsgeschwindigkeit nimmt zunächst mit dem Sauerstoffpartialdruck zu, bevor sie einen konstanten maximalen Wert erreicht. Die absolute Größe der Geschwindigkeit hängt von der Xylolkonzentration ab.

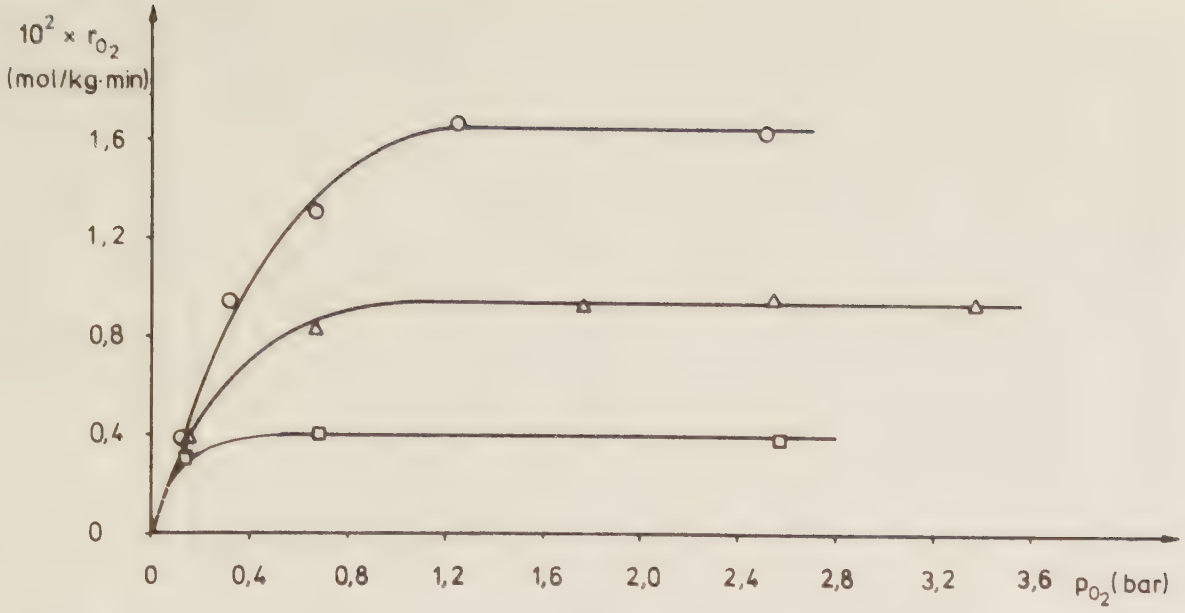


Abbildung 6: Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit (r_{O_2}) der Oxidation bei verschiedenen Xylolkonzentrationen (c^o_{pX}) in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2})
(o: 9.1, Δ: 6.5, □: 4.1 mol/kg)

2.6 Produktverteilungen der Kobaltnaphthenat-katalysierten p-Xyloloxidation in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Umsatz

Bei der Oxidation entstand überwiegend p-Toluylsäure (pTS), daneben bildeten sich in unterschiedlichen Anteilen Terephthalsäure (TPS) sowie die zu den Carbonsäuren führenden Zwischenprodukte p-Toluylalkohol (pTALK), p-Toluylaldehyd (pTALD), Terephthaldialdehyd (TA) und Terephthalaldehydsäure (TAS); darüber hinaus wurden durch Abbau einer Methylgruppe des Xylols Toluol und in weiteren Nebenreaktionen die bikernigen Reaktionsprodukte p-Toluylsäure-p-toluylester (pTSTE) und p-Toluylsäureanhydrid (pTSAH) gebildet. Diese Produkte machten zusammen ca. 93 bis 96 % des umgesetzten Xylols aus. Durch die Sauerstoffkonzentration, die in der Lösung vorlag, wurde die Bildung der Nebenprodukte Toluol, Toluylsäuretoluylester und Toluylsäureanhydrid beeinflußt: Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen wurde überwiegend Toluol, bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen hingegen Ester und Anhydrid vorgefunden.

In sehr geringen Mengen wurden außerdem im allgemeinen nachgewiesen: Benzaldehyd, Benzoesäure, Terephthaldialkohol, -alkoholsäure, -aldehydalkohol, Ameisensäure, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Bei Xylolumsätzen oberhalb von 10 % wurden in äußerst geringen Mengen weitere Produkte beobachtet, die je nach Sauerstoffkonzentration der Reaktionslösung in Art und Menge variierten. So wurden insbesondere bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen 4,4' - Dimethyldiphenyläthan (RCH_2CH_2R), 4,4' - Dimethylbenzil (RCOCOR) festgestellt, die bei hohen Sauerstoffkonzentrationen nicht anwesend waren. Aufgrund der erhaltenen HPLC-Chromatogramme, in denen bei hohen Retentionszeiten Peaks erschienen, ist zu vermuten, daß schließlich noch mehrkernige Reaktionsprodukte auftreten, die beispielsweise durch Weiteroxidation der Methylgruppen von Toluylsäuretoluylester und Toluylsäureanhydrid oder durch Rekombination verschiedener Radikalspecies entstanden sind; auf ihre Identifizierung wurde jedoch verzichtet.

In der Kohlenstoffbilanz auf C_8-Basis, berechnet aus dem Verhältnis der Summe aller Produkt- und Eduktmassen in der Probe zur Probenmasse selbst, ergaben sich für Umsatzwerte kleiner als

[illegible] im Mittel Wassergehalte von 3 ‰ (bezogen auf Prozessmasse = 100 %), für Umsatzwerte von 25 bis 35 % solche von etwa 5 ‰.

Die Abhängigkeit der Konzentration der vorstehend genannten, wesentlichen Reaktionskomponenten vom Umsatz bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ist exemplarisch für die Oxidationsversuche in unverdünntem Xylol anhand der Messungen 5, 19, 23 und 29 in den Abbildungen 7 bis 9 dargestellt; diese Ergebnisse weisen prinzipiell den gleichen Verlauf wie die Versuche in verdünntem Xylol auf.
Allen Messungen ist gemeinsam (s. Abbildungen 7 und 8), daß mit steigendem Umsatz die Konzentrationen von Tolylalkohol und Toluol ein Maximum durchlaufen und sich dann auf einem konstanten Niveau halten. Die Konzentration des Tolylaldehyds bleibt über den dargestellten Umsatzbereich nahezu konstant, während die Toluylsäurekonzentration einen fast linearen Anstieg erfährt. Die Konzentrationsverläufe von Toluylsäuretolylester und Toluylsäureanhydrid lassen erkennen, daß sie einem Maximalwert zustreben, der jedoch bei unterschiedlichen Umsatzwerten liegt. Die Terephthalsäure (s. Abbildung 9) weist in allen Oxidationsversuchen einen stetigen Anstieg ihrer Konzentration auf, wohingegen der Konzentrationsverlauf der Terephthalaldehydsäure bei höheren Umsätzen abflacht. Die Terephthaldialdehydkonzentration durchläuft mit steigendem Umsatz ein Maximum.

Die Konzentrationsverhältnisse der Reaktionsprodukte zueinander hängen vom Sauerstoffpartialdruck ab; besonders auf die Bildung von Toluol, Toluylsäuretolylester und Toluylsäureanhydrid übt der Sauerstoffpartialdruck einen starken Einfluß aus (s. Abbildungen 7 und 8). Mit fallendem Sauerstoffpartialdruck und damit sinkendem Sauerstoffgehalt der Reaktionslösung nehmen die Konzentrationen von Ester und Anhydrid deutlich zu, die des Toluols deutlich ab. Beim Umsatz von 9 % an p-Xylol beispielsweise betragen die Konzentrationen der genannten Substanzen:

p_{O_2} bar	TOLU	pTSTE	pTSAN mmol/kg
0.1	13.5	73.5	75.8
1.2	199.1	1.6	2.2

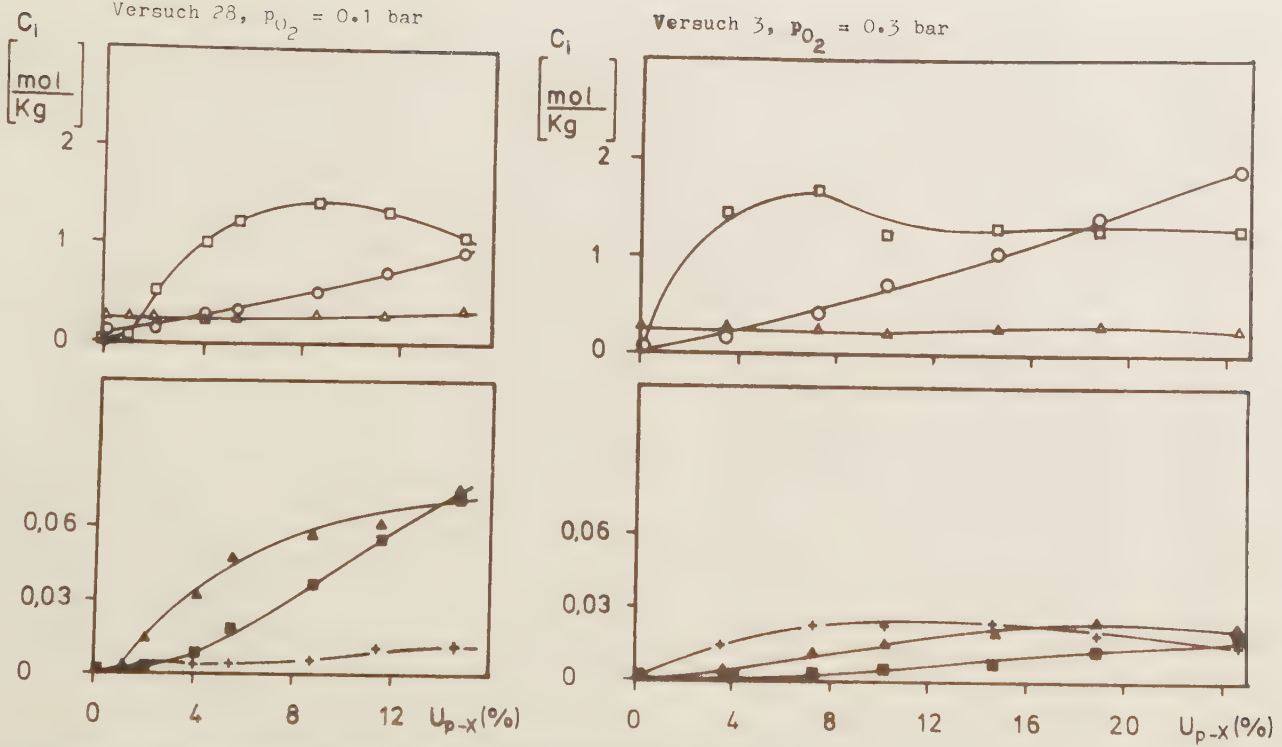


Abbildung 7: Produktverteilungen der Oxidationsversuche in unverdünntem p-Xylol bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken in Abhängigkeit vom Umsatz

Symbole: o pTS, Δ pTALD, □ pTALK x 10, + TOLU, ▲ pTSAN, ■ pTSTE

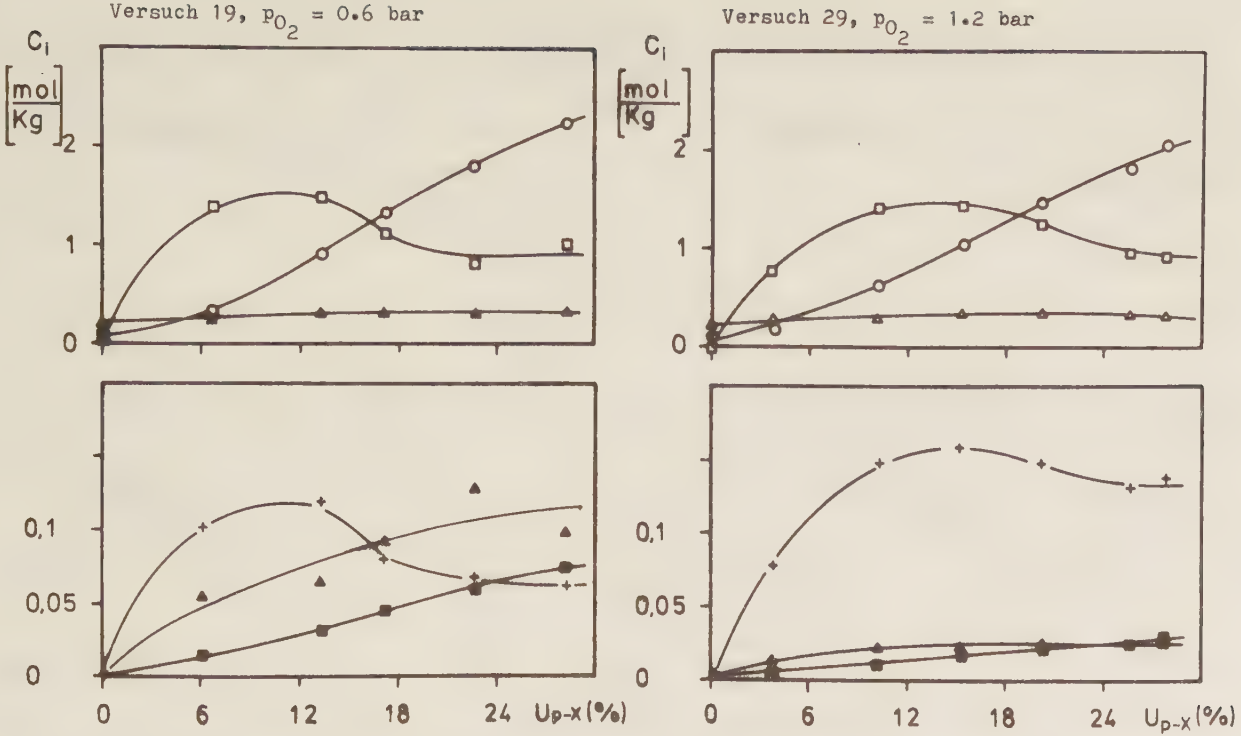


Abbildung 8: Produktverteilungen der Oxidationsversuche in unverdünntem p-Xylol bei hohen Sauerstoffpartialdrücken in Abhängigkeit vom Umsatz

Symbole: ○ pTS, ▲ pTALD, □ pTALK x 10, + TOLU, ▲ pTSAN x 10, ■ pTSTE x 10

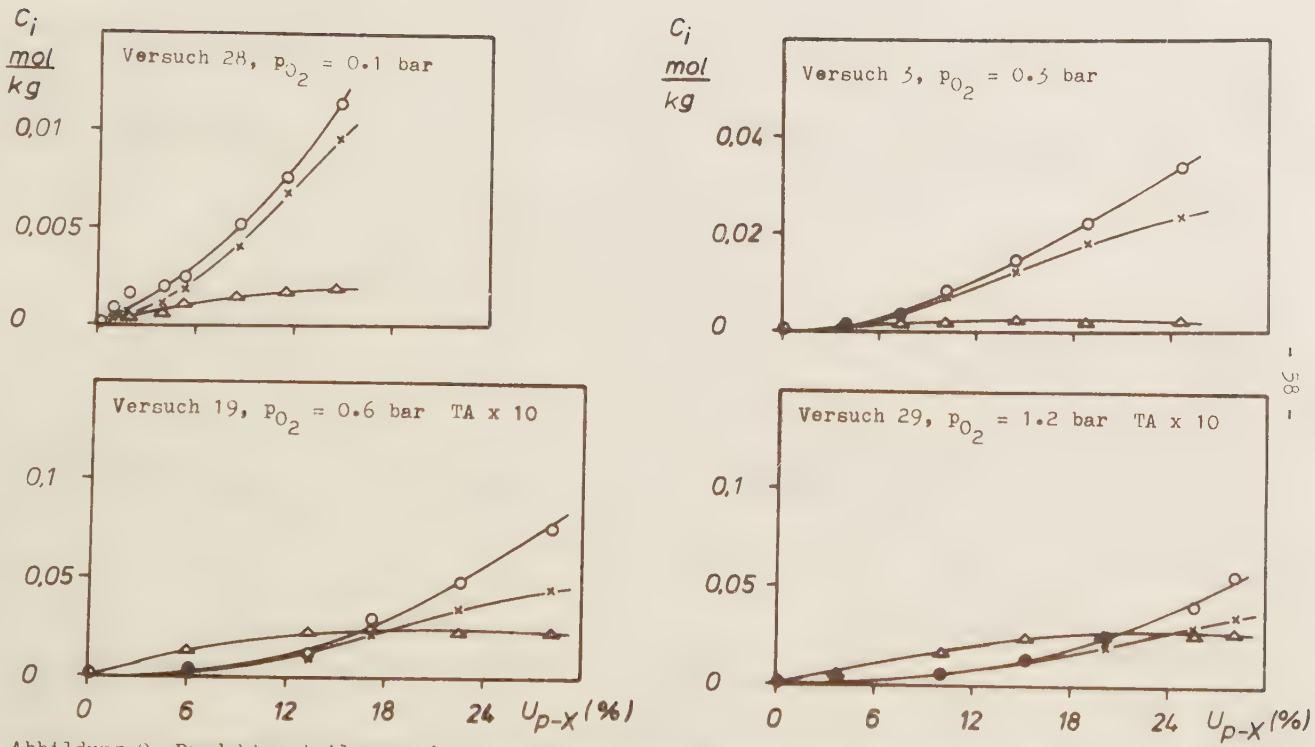


Abbildung 9: Produktverteilungen der Oxidationsversuche in unverdünntem p-Xylol bei hohen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken in Abhängigkeit vom Umsatz

Symbole: o TPS, x TAS, ▲ TA

Für die Produkte Toluylsäure, Toluylalkohol und Toluylaldehyd treten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck nicht so ausgeprägte Unterschiede in ihren Konzentrationsverläufen auf. Jedoch ist zu beobachten, daß mit zunehmender Sauerstoffkonzentration der Toluylaldehyd ein höheres Konzentrationsniveau erreicht (s. Abbildungen 7 und 8). Die Konzentrationsverläufe der Produkte Terephthalsäure, Terephthalaldehydsäure und Terephthaldialdehyd werden ebenfalls nur geringfügig vom Sauerstoffpartialdruck beeinflußt; und zwar nehmen sie mit ansteigendem Sauerstoffpartialdruck zu (s. Abbildung 9).

Die geschilderten Meßergebnisse zeigen, daß der Sauerstoffpartialdruck einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Produktverteilung der Xyloloxidation unter den hier gewählten Bedingungen ausübt: Bei hohen Partialdrücken des Sauerstoffs ist seine Verbrauchsgeschwindigkeit nur eine Funktion der Xylolkonzentration, bei niedrigen Drücken hingegen ist sie auch vom Sauerstoffpartialdruck selbst abhängig. In gleicher Weise wird durch den Sauerstoffpartialdruck die Produktverteilung beeinflußt. Im Bereich hoher Partialdrücke ist die Produktzusammensetzung nahezu unabhängig von Änderungen des Sauerstoffpartialdruckes, während sie im Bereich niedriger Partialdrücke bei deren Änderung ausgeprägte Unterschiede aufweist.

5. KINETIK DER P-XYLOLOXIDATION

Im folgenden werden die Ergebnisse zur kinetischen Modellierung der Xyloloxidation in sauerstoffreicher und sauerstoffarmer Lösung vorgestellt und in Hinblick auf den quantitativen Einfluß des Stoffübergangs auf die Gesamtumsetzung diskutiert.

5.1 Kinetische Modellierung der p-Xyloloxidation im kinetisch bestimmten Bereich der Reaktion

Zur kinetischen Beschreibung des zeitlichen Xylolverbrauchs in den Versuchen, in denen der Sauerstoffpartialdruck keinen Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit ausübt, wurde der Ansatz

$$r_{pX} = k_1 \cdot c_{pX}^n$$

getestet. Zur Bestimmung der unbekannten Koeffizienten (Geschwindigkeitskonstante k_1 und Reaktionsordnung n) wurde ein nichtlineares, mit Ableitungen arbeitendes Parameterschätzverfahren nach Bard /49/ benutzt, das die Gauß-Newton-Methode mit Modifizierung von Greenstadt, Eisenpress, Bard und Caroll verwendet. Die zentrale Funktion des Verfahrens ist es, die Werte eines Parametersatzes (Koeffizienten) zu finden, bei denen eine Zielfunktion ihr Optimum erreicht. In den Anpassungen mit Schätzung des Exponenten wurde als Zielfunktion die Summe der Abweichungsquadrate minimiert, in allen anderen Anpassungen wurde die Maximum-Likelihood-Funktion maximiert.

Durchgeführt wurden sowohl Einzelanpassungen der in unverdünntem Xylol, in Chlorbenzolmischungen und in Benzoesäuremethylestermischungen erzielten Meßdaten als auch die gleichzeitige Gesamtanpassung aller Meßdaten. Die Parameterschätzung der Konstanten k_1 und n erbrachte folgende Ergebnisse:

In unverdünntem p-Xylol

Hier standen zwei Meßreihen (Versuche 23,29) zur Verfügung.

$k_1 = (8.75 \pm 3.85) \cdot 10^{-5}$

$n = 2.[illegible] \pm .35$

Diese Werte weisen eine hohe Unsicherheit auf, die darin begründet ist, daß die Anzahl der zur Abschätzung eingesetzten Meßdaten (insgesamt 14) sehr gering war. Die Reaktionsordnung liegt größenordnungsmäßig bei zwei.

In Chlorbenzolmischungen

Es wurden sechs Meßreihen (Versuche 16,17,20,21,22,24) mit insgesamt 58 Daten eingesetzt.

$k_1 = (2.63 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$

$n = 1.95 \pm 0.03$

In Benzoesäuremethylestermischungen

Insgesamt wurden drei Meßreihen (Versuche 25,26,27) mit 25 Meßdaten eingesetzt.

$k_1 = (2.33 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$

$n = 2.18 \pm 0.05$

In Abhängigkeit der Anzahl benutzter Meßdaten wird eine wesentlich genauere Anpassung erzielt. Hinsichtlich der Reaktionsordnung ist zu entnehmen, daß sie für p-Xylol in Chlorbenzol zwei ist und in Benzoesäuremethylester zur zwei tendiert. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine Gesamtanpassung aller Meßdaten durchgeführt; es resultierte:

$k_1 = (2.60 \pm 0.20) \cdot 10^{-4}$

$n = 1.99 \pm 0.05$

Mit vorgegebener quadratischer Reaktionsordnung beträgt die Geschwindigkeitskonstante

$k = (2.47 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$

Der somit berechenbare zeitliche Verlauf der Xylolkonzentration ist für verschiedene Xylolausgangskonzentrationen in Abbildung 10 für die Messungen in Chlorbenzol und in Abbildung 11 für die Messungen in Benzoesäuremethylester dargestellt. Ein Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten zeigt eine gute Übereinstimmung.

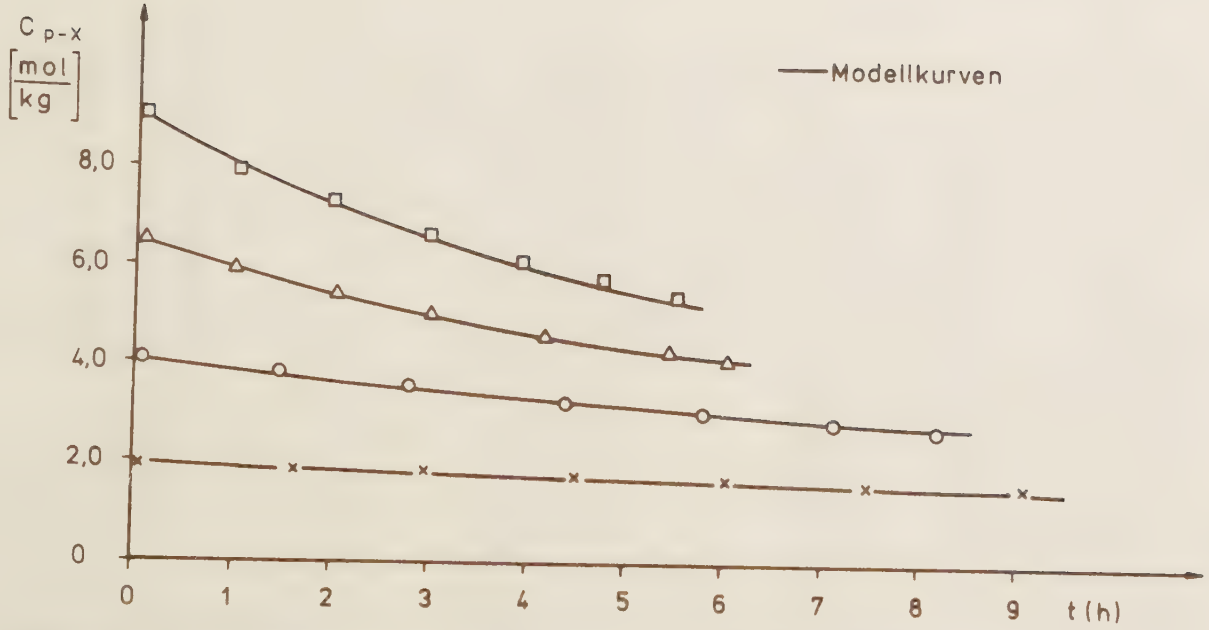


Abbildung 10: Modellanpassungen des p-Xylolverbrauchs im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke für die Messungen in Chlorbenzol

c^{o}_{pX} = □: 9.1, Δ: 6.5, o: 4.1, x: 2.0 mol/kg

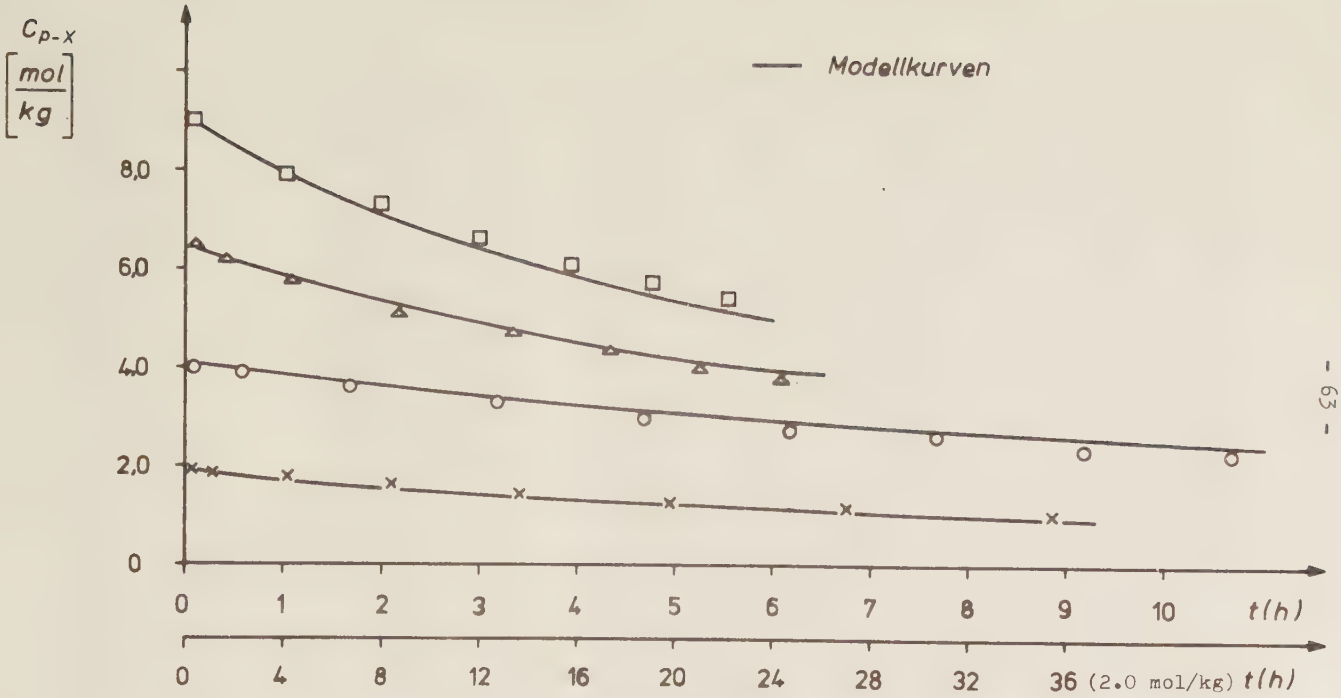


Abbildung 11: Modellanpassungen des p-Xylolverbrauchs im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke für die Messungen in Benzoesäuremethylester

c^{o}_{pX} = □: 9.1, △: 6.5, o: 4.1, x: 2.0 mol/kg

Unter der Voraussetzung, daß die Sauerstoffkonzentration in der Lösung groß genug ist, so daß kein wesentlicher Konzentrationsabfall zwischen Phasengrenze und Kern der Flüssigkeit auftritt, stellt die Reaktionsgeschwindigkeit des p-Xylols den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Aus Abschätzungen zum Konzentrationsabfall des Sauerstoffs unter den vorstehend genannten Bedingungen geht hervor, daß dieser ungefähr 12 % beträgt (Berechnungen s. Kapitel 5.2). Da die Oxidation des Xylols eine über Radikale ablaufende Kettenreaktion mit auftretender Kettenverzweigung betrifft, ist zu erwarten, daß die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit solange ansteigt, bis der quasistationäre Zustand erreicht ist. An dem zeitlichen Verlauf der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit (s. Abbildung 5) der Messungen unter hohem Sauerstoffpartialdruck ist zu erkennen, daß sich schon unmittelbar nach Reaktionsbeginn ein quasistationärer Zustand einstellt, d. h., daß die Geschwindigkeit der Bildung und des Verbrauchs aller am Reaktionsgeschehen beteiligten Radikalspezies konstant ist.

Aus den Modellanpassungen schließlich geht hervor, daß der geltende Geschwindigkeitsausdruck zweiter Ordnung bezüglich des p-Xylols ist. Er gleicht dem Geschwindigkeitsansatz Gleichung 34,

$$r_{RCH_3} = \frac{n \cdot k_p^2}{f \cdot 2 \cdot k_t} \cdot c_{RCH_3}^2$$

der ebenfalls zweiter Ordnung in p-Xylol ist. Dieser wurde für den Fall, daß die Reaktion von Benzylperoxyradikalen mit dem Kohlenwasserstoffsubstrat geschwindigkeitsbestimmend ist, abgeleitet. Howard und Ingold /53/ bestimmten die Konstanten k_p und k_t der Fortpflanzungs- und Abbruchsreaktionen von 4-Methylbenzylperoxyradikalen in p-Xylol:

k_p = 0.85 l/mol·s bei 30 °C

k_t = 1.5 10^8 l/mol·s bei 30 °C

Neuere Messungen von Howard und Ingold /54/ ergaben für k_p bei 30 °C einen Wert von 0.14 l/mol·s. Anhand der in /47/ bestimmten Aktivierungsenergie von 69 kJ/mol der p-Xyloloxidation im kine-

tischen Bereich, läßt sich der Wert für k_p bei 100 °C zu 23.8 l/mol·s abschätzen. Die Temperaturabhängigkeit für k_t beträgt ca 4 bis 8 kJ/mol /15/, so daß für k_t bei 100 °C Werte von $(2.0 - 2.7)\cdot 10^8$ l/mol·s resultieren.

Werden diese Größen in die Gleichung 34 eingesetzt, so kann das Verhältnis n:f berechnet werden:

$$k = \frac{n \cdot k_p^2}{f \cdot 2 \cdot k_t} \text{ , bzw. } \frac{n}{f} = \frac{2 \cdot k_t \cdot k}{k_p^2}$$

Unter Beachtung der Maßeinheiten der eingesetzten Größen beträgt das Verhältnis n:f 3.3 bis 4.5.

In Anhang A 3 wurde für den Fall, daß der Katalysator nur am Hydroperoxidzerfall beteiligt ist, ein Verhältnis n:f von 1.5 abgeleitet und für den Fall, daß nur die zweiwertige Oxidationsstufe des Katalysators am Hydroperoxidzerfall beteiligt ist ein Verhältnis von 6. Ein Vergleich der abgeschätzten Werte mit den abgeleiteten Werten zeigt, daß sie zwischen diesen liegen. Dies bedeutet, daß der Katalysator sowohl an Redox-Reaktionen mit den peroxidischen Verbindungen teilnimmt als auch direkt mit dem Kohlenwasserstoffsubstrat über seine dreiwertige Oxidationsstufe reagiert.

5.2 Kinetische Modellierung der p-Xyloloxidation im diffusionsbestimmten Bereich der Reaktion

Zur kinetischen Beschreibung des zeitlichen Xylolverbrauchs in den Versuchen, in denen die chemische Umsetzung durch die Geschwindigkeit des Stoffübergangs limitiert wird, wurde der in Kapitel 1.2 abgeleitete Ansatz, Gleichung 45,

$$r_{RCH_3} = \frac{c^*_{O_2}}{1/ak_L + 1/k\, c_{RCH_3}} \qquad (45)$$

herangezogen. Dieser enthält die mit Hilfe des vorstehend genannten Parameterschätzverfahrens zu bestimmenden Koeffizienten Geschwindigkeitskonstante k sowie spezifische Austauschfläche a und Stoffübergangskoeffizient k_L. Die zur Berechnung der Xylol-

verbrauchsgeschwindigkeit erforderliche Sättigungskonzentration des Sauerstoffs der jeweiligen Reaktionsmischung wurde anhand einer Sauerstoffbilanzierung über Gas- und Flüssigkeitsphase rechnerisch abgeschätzt. Für die Aufstellung der Bilanz wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Gas- und Flüssigkeitsphase sollen ideal durchmischt sein; aufgrund der hohen Rührerdrehzahl dürfte diese Annahme zutreffen.
2. Die Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit soll vernachlässigbar klein sein, so daß der Term dc_{O_2}/dt in Gleichung 47 entfällt; in erster Näherung ist diese Annahme gerechtfertigt, wenn mit einer mittleren Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit gerechnet wird.

Bilanzgleichungen

Gasphase:

$$F/p_{ges}\,[(p_{O_2})_{ein} - (p_{O_2})_{aus}] = V \cdot a \cdot j_{O_2}|_{y=o} \qquad (46)$$

Flüssigkeitsphase:

$$a \cdot j_{O_2}|_{y=o} - r_{O_2}\,(1 - a \cdot y_L) = \frac{dc_{O_2}}{dt} \qquad (47)$$

mit

$$j_{O_2}|_{y=o} = \frac{k_L \cdot \gamma}{\sinh \gamma}\,(c^*_{O_2} \cosh \gamma - c_{O_2})$$

und

$$j_{O_2}|_{y=y_L} = \frac{k_L \cdot \gamma}{\sinh \gamma}\,(c^*_{O_2} - c_{O_2} \cosh \gamma)$$

Wenn $\gamma < 0.2$ ist, ist $\sinh \gamma \approx \gamma$ und $\cosh \gamma \approx 1$, so daß

$$j_{O_2} = k_L\,(c^*_{O_2} - c_{O_2})$$

und für die Flüssigkeitsphase

$r_{O_2} \approx ak_L \, (c^*_{O_2} - c_{O_2})$ resultiert.

Durch Verknüpfung der Gleichungen 46 und 47 kann bei bekannter Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit der Partialdruck des Sauerstoffs im Reaktor $(p_{O_2})_{aus}$ und über die Sauerstofflöslichkeit seine Sättigungskonzentration in der Lösung bestimmt werden. Die Sauerstofflöslichkeit He beträgt bei 100 °C $1.17 \cdot 10^5$ bar·cm^3/mol in Xylol und $1.32 \cdot 10^5$ bar·cm^3/mol in Chlorbenzol /55/. Die Sättigungskonzentration errechnet sich dann aus

$$c_{O_2} = (p_{O_2})_{aus} / (He \cdot \varrho_{Lsg})$$

Zunächst wurden die Meßdaten aller Versuche, in denen eine Abhängigkeit der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auftrat, in die Parameterschätzung von k und ak_L einbezogen. Dies waren die Versuche 3,18,19,28,30,31. Es ließ sich jedoch keine Anpassung erreichen. Daraufhin wurden nur die bei sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck ($\approx$ 0.1 bar) durchgeführten Versuche (28,30,31), bei denen eine lineare Abhängigkeit der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu erkennen ist (s. Abbildung 6), zur Parameterschätzung herangezogen. Hierbei erfolgte eine Anpassung der gemessenen c_{pX}-Werte an die berechneten, die zu folgenden Parametern führte:

$k \quad = 1.59 \pm 0.21$ kg/mol·min

$ak_L = 5.59 \pm 0.41$ 1/min

Der somit vorausberechenbare Konzentrations-Zeit-Verlauf dieser Messungen ist in Abbildung 12 dargestellt. Die berechneten Werte stimmen gut mit den gemessenen überein.

Die spezifische Austauschfläche a und der Stoffübergangskoeffizient k_L können einzeln anhand von Korrelationen aus den hydrodynamischen Bedingungen abgeschätzt werden (s. Anhang A 2). Aus

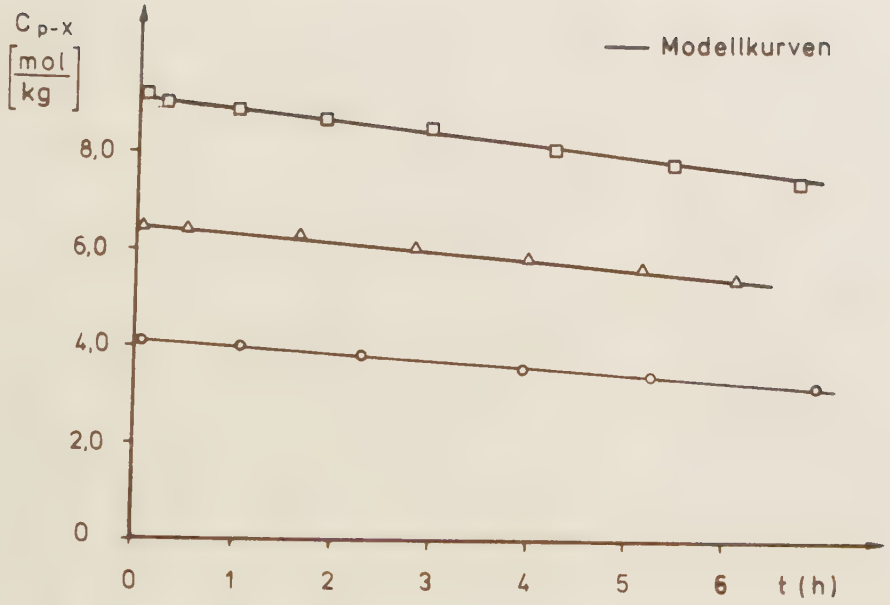


Abbildung 12: Modellanpassungen des p-Xylolverbrauchs der Messungen bei 0.1 bar Sauerstoffpartialdruck

c^{o}_{pX} = □: 9.1, ▲: 6.5, o: 4.1 mol/kg

den Abschätzungen resultieren folgende Werte:

k_L = 4.8 cm/min

a = 1.9 1/cm

ak_L = 9.1 1/min

Das Produkt aus Austauschfläche a und Stoffübergangskoeffizient k_L liegt in gleicher Größenordnung wie der durch Parameterschätzung ermittelte ak_L-Wert von 5.6 1/min. Der Unterschied in den ak_L-Werten läßt sich wie folgt begründen: Die Korrelation zur Abschätzung der spezifischen Austauschfläche a basiert auf einen vollständig in die Flüssigkeit eingeleiteten Gasstrom, der mit der 0.5 Potenz der Austauschfläche direkt proportional ist. Aufgrund der in dieser Arbeit angewendeten Begasung über die Rührwelle wird jedoch nur ein Teil des zugeführten Gasstroms, der nicht bekannt ist, in die Flüssigkeit befördert, so daß aus der Korrelation, in die der insgesamt zugeführte Gasstrom eingesetzt wurde, eine zu große Austauschfläche resultiert.

Die während der Oxidation vorliegende Konzentration des Sauerstoffs im Kern der Flüssigkeit kann nun mit Hilfe der charakteristischen Transportparameter a und k_L über die vereinfachte Sauerstoffbilanz (Gleichungen 46 und 47)

$$\frac{F}{p}\left[(p_{O_2})_{ein} - (p_{O_2})_{aus}\right] = ak_L \cdot (c^*_{O_2} - c_{O_2}) = \bar{r}_{O_2}$$

und anhand der Sauerstofflöslichkeit H

$$c_{O_2} = c^*_{O_2} - \frac{\bar{r}_{O_2}}{ak_L} \quad \text{mit} \quad c^*_{O_2} = (p_{O_2})_{aus} \cdot \frac{H}{22413}_{Lsg}$$

rechnerisch abgeschätzt werden. Die für die Abschätzung der Sauerstoffkonzentration ausgewählten Meßdaten sind in Tabelle 5 aufgeführt; sie entstammen Versuchen, die sowohl unter niedrigen als auch hohen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt wurden.

Die in Tabelle 5 angegebenen $\dot{V}_{gas}$-Werte beziehen sich auf Volumenströme bei Raumtemperatur und Reaktionsdruck. Die Sauerstoff-

verbrauchsgeschwindigkeiten sind über der Reaktionsdauer gemittelte Werte.

Tabelle 5: Meßdaten zur Prüfung auf Transportlimitierung

Versuch		28	31	30	3	19	23
c^{o}_{pX}	mol/kg	9.1	6.5	4.1	9.1	9.1	9.1
m	kg	0.305	0.305	0.305	0.288	0.305	0.305
$\dot{V}_{gas}$	cm^3/s	11.8	11.8	11.8	16.0	17.0	8.6
p_{ges}	bar	1.0	1.0	1.0	2.1	2.1	6.9
$p_{O_2,ein}$	bar	0.1	0.	0.1	0.3	0.6	2.4
$r_{O_2} \times 10^4$	mol/kg s	0.72	0.65	0.51	1.57	2.19	2.68

Die Ergebnisse zur Abschätzung der Konzentration des Sauerstoffs im Innern der Flüssigkeit und im Vergleich zur Sättigungskonzentration auftretenden Gradienten sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Abschätzungen zur Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

Versuch	c^{o}_{pX}	$(p_{O_2})_{ein}$	$(p_{O_2})_{aus}$	$c^{*}_{O_2}$	c_{O_2}	rel.
	mol/kg	bar	bar	mmol/kg	mmol/kg	Gradient
23	9.1	2.610	2.382	23.72	20.84	0.12
19	9.1	0.708	0.610	6.11	3.77	0.38
3	9.1	0.372	0.303	3.02	1.34	0.56
28	9.1	0.141	0.096	0.96	0.18	0.81
31	6.5	0.135	0.092	0.82	0.12	0.85
30	4.1	0.131	0.096	0.77	0.23	0.70

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck der Konzentrationsabfall des Sauerstoffs in der Lösung zunimmt. Im kinetischen Bereich der Reaktion (Versuch 23) beträgt der Gradient nur ca. 10 %, während er bei transportlimitierter Reaktion ungefähr 80 % ausmacht.

Anhand Gleichung 41

$$c_{O_2,f} = \frac{c^*_{O_2} \cdot \sinh \gamma \left(1 - \frac{y}{y_L}\right) + c_{O_2} \cdot \sinh \gamma \frac{y}{y_L}}{\sinh \gamma} \qquad (41)$$

kann der Konzentrationsverlauf des Sauerstoffs in der Phasengrenzschicht abgeschätzt werden. Die hierzu erforderlichen Hatta-Zahlen können mit Hilfe der Gleichung 42 bestimmt weren:

$$\gamma = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} \cdot k_{mn} \cdot D_{O_2} \cdot c^{m-1}_{O_2,*} \cdot c^n_{RCH_3,o}} \qquad (42)$$

mit $D_{O_2} = 5.63 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s

Es werden folgende Hatta-Zahlen erhalten:

Versuch	c^o_{pX} (mol/kg)	Hatta-Zahl
23	9.1	0.016
28	9.1	0.048
31	6.5	0.039
30	4.1	0.031

Die Zahlen der Versuche 28,31 und 30 liegen im Bereich, wo die Sauerstoffübertragung zum geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang wird (vergl. Kapitel 1.2, S. 23). Den Verlauf des Sauerstoffprofils innerhalb der Phasengrenzschicht zeigt Abbildung 13. Dargestellt ist die relative Sauerstoffkonzentration ($c_{O_2}/c^*_{O_2}$) in Abhängigkeit vom relativen Filmparameter (y/y_L).

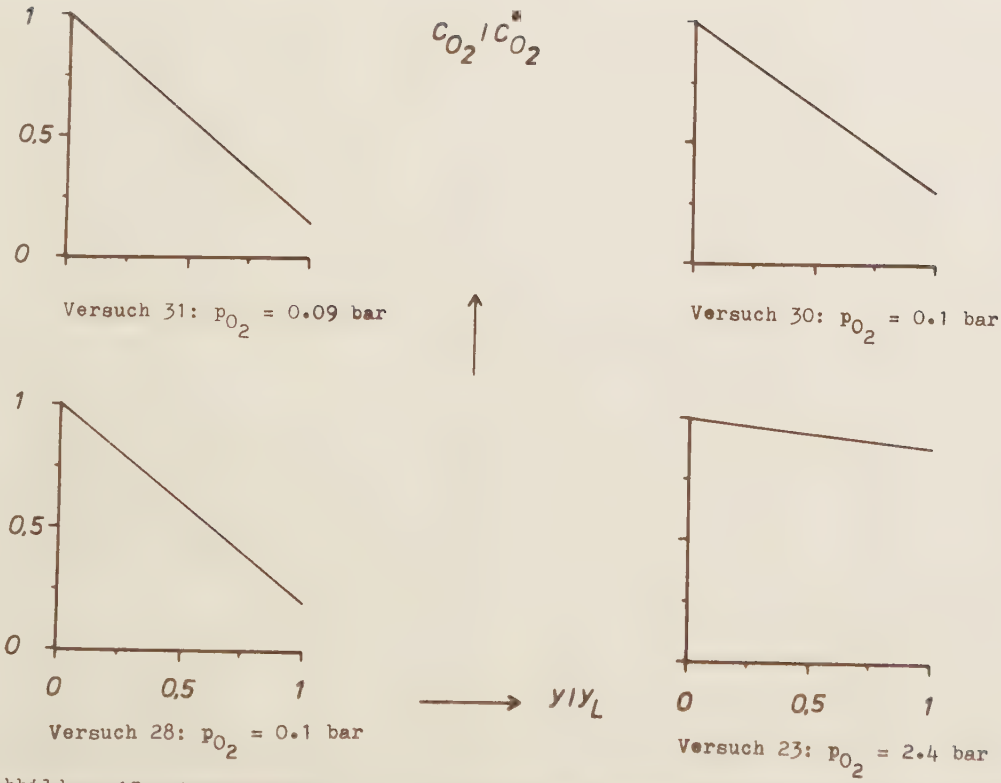


Abbildung 13: Abhängigkeit der bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen berechneten relativen Sauerstoffkonzentration c_{O_2}/c_{O_2} in der Phasengrenzschicht vom relativen Filmparameter y/y_L

Wie aus den grafischen Darstellungen der Abbildung 13 hervorgeht, erfolgt bei hohem Sauerstoffpartialdruck ein flacher, bei niedrigem hingegen ein steiler Konzentrationsabfall des Sauerstoffs in der Phasengrenzschicht. Dies bedeutet, daß unter letztgenannter Bedingung schon im phasengrenznahen Bereich der Reaktionslösung eine Sauerstoffverarmung vorliegt. Der sowohl bei hohem als auch niedrigen Sauerstoffpartialdruck auftretende lineare Verlauf des Sauerstoffgradienten in der Grenzschicht, weist jedoch darauf hin, daß im Film selbst noch keine merkliche Reaktion stattfindet. Für den hypothetischen Fall hingegen, daß die Hatta-Zahl 3 ist, errechnet sich ein hyperbolischer Verlauf des Sauerstoffgradienten im Film, d. h., daß dem Stofftransport des Sauerstoffs nun dessen Abreaktion überlagert ist (s. Abbildung 14; c_{O_2} entspricht dem Wert aus Versuch 28).

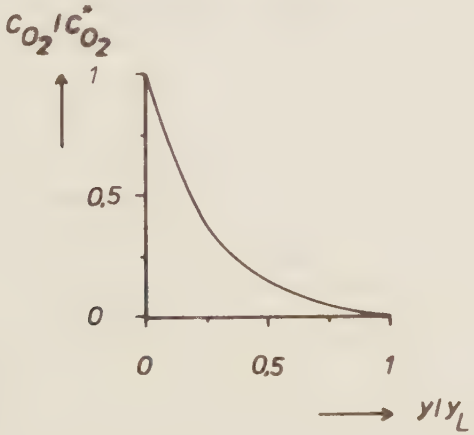


Abbildung 14: Sauerstoffprofil in der Phasengrenzschicht für den hypothetischen Fall einer Filmreaktion

$\gamma = 4$, $c_{O_2} = 0.96$ mmol/kg, $c_{O_2} = 0$ mmol/kg

Die Ursache für die beim niedrigsten Sauerstoffpartialdruck (0.1 bar) beobachtete Erhöhung der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit (s. Abbildung 5) mit der Reaktionszeit trotz konstant eingestelltem Sauerstoffpartialdruck mag darin begründet sein, daß mit steigendem Umsatz die Sauerstofflöslichkeit und damit verbunden die Sauerstoffkonzentration in der Lösung zunimmt. Wie Messungen zur Sauerstofflöslichkeit zeigen /56/, wird diese in Kohlenwasserstoffen durch die Gegenwart sauerstoffhaltiger Produkte erhöht. Für Messungen unter hohem Sauerstoffpartialdruck spielt dieses Phänomen keine Rolle, da keine Stofftransportlimitierung der Reaktion vorliegt.

Die Ergebnisse der Parameterschätzung schließlich zeigen, daß im diffusionskontrollierten Bereich der Reaktion unter der Voraussetzung, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit des Xylols linear von der Xylol- und Sauerstoffkonzentration abhängt, eine Modellanpassung des hierfür abgeleiteten kinetischen Ansatzes erzielt werden kann.

6. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Einleitend wird der Ablauf der durch Kobaltnaphthenat katalysierten Oxidation von p-Xylol in unpolarem Medium anhand eines Reaktionsschemas beschrieben. Im Anschluß daran erfolgt eine Erörterung der beobachteten Produktverteilungen durch das Reaktionsschema. Aus den Ergebnissen der Diskussion schließlich werden Schlußfolgerungen in Hinblick auf die Verfahrensführung der Xyloloxidation unter technischen Reaktionsbedingungen gezogen.

6.1 Ablauf der durch Kobaltnaphthenat-katalysierten Oxidation von p-Xylol

Zur Erklärung der bei der Oxidation von p-Xylol in Gegenwart von Kobaltnaphthenat auftretenden Produktverteilungen und ihre Beeinflussung durch die Reaktionsbedingungen wird zunächst ein Reaktionsschema erläutert, das im wesentlichen durch bekannte, in der Literatur beschriebene Einzelsachverhalte abgesichert sein dürfte. Einzelne Schritte der Kohlenwasserstoffoxidation wurden durch verschiedene Forschungsgruppen eingehend untersucht; diese sind in dem vorgeschlagenen Reaktionsschema zusammengefaßt bzw. kombiniert worden. Zu Teilaspekten, die bislang nicht endgültig gesichert sind, konnte teils auf eigene Untersuchungen zurückgegriffen werden, teils müssen gemachte Vorschläge spekulativ bleiben. Das Schema ist in Abbildung 15 dargestellt. Es werden folgende Annahmen getroffen:

1. Der Kettenstart erfolgt durch Reaktion von p-Xylol mit dreiwertigem Kobalt, das in nichtionischer Form vorliegt, zu freien 4-Methylbenzylradikalen und zweiwertigem Kobalt (Schritt 1.0). Diese Reaktion findet auch dann statt, wenn von zweiwertigem Kobalt ausgegangen wird, da aufgrund peroxidischer "Verunreinigungen" in der Lösung zu Reaktionsbeginn stets dreiwertiges Kobalt beobachtet wird /10,11/. Die Benzylradikale reagieren mit dem Sauerstoff der Reaktionslösung in kettenfortpflanzender Weise zu freien 4-Methylbenzylperoxyradikalen (Schritt 1.1). Diese Spezies wurden in ESR-Messungen direkt nachgewiesen /14/.

2. α-Methylbenzylperoxyradikale reagieren im Schritt 2.3 durch H-Abstraktion vom p-Xylol zum p-Xylolhydroperoxid weiter. [illegible] ... sowohl mit Kobalt(II)- als auch mit Kobalt(III) [illegible] umsetzt (Schritte 2.1 und 2.2).

3. Aus der Reaktion zwischen [illegible] ... in der Reaktionslösung, [illegible] ... (Schritte 3.2 und 3.1). Ein direkter Nachweis der [illegible] ... hervor (Schritt 3.3).

4. p-Tolylaldehyd entsteht in Konkurrenz zum Schritt 2.3 aus einer Reaktion der α-Methylbenzylperoxyradikale mit p-Xylol (Schritt 4.1). Radikale dieser Art wurden anhand ihrer [illegible] nachgewiesen ([illegible]). Aus den experimentellen Befunden zum [illegible]-katalysierten [illegible] (s. Kapitel [illegible]) geht hervor, daß [illegible] in etwa gleichen Anteilen entstehen. In den Schritten 4.2 und 4.3 wird der [illegible] sowohl von [illegible] als auch von Kobalt(III) zu [illegible] umgesetzt. Diese [illegible] mit Sauerstoff [illegible] ein, die über die Schrittfolge 4.4 bis 4.7 zum [illegible] führen. Der Reaktionsablauf über [illegible] und das [illegible] wird in Analogie zur [illegible]-Oxidation ([illegible]) formuliert, bei der diese Species bestimmt wurden.

5. p-[illegible], der aus p-[illegible] als Zwischenprodukt auftritt, reagiert ebenfalls mit [illegible] bzw. Kobalt(III) in den Schritten 5.1 und 5.2 zu [illegible]radikalen, die in [illegible] Weise mit Sauerstoff [illegible]

und weiterem Toluylaldehyd zu p-Pertoluylsäure umgesetzt werden (Schritte 5.3 und 5.4).

6. p-Toluylsäure schließlich entsteht aus molekularer Umsetzung von Pertoluylsäure mit Toluylaldehyd (Schritt 6.0) sowie radikalisch ablaufenden Reaktionen zwischen 4-Methylbenzoylperoxyradikalen und Pertoluylsäure (Schritt 6.1) und der H-Abstraktion vom Kohlenwasserstoffsubstrat (R-H) durch das aus dem katalytischen Persäurezerfall stammende (Schritt 6.2, Kobalt(III)-4-methylbenzylcarboxylat (Schritt 6.3). Der katalytische Zerfall der Pertoluylsäure kann über die Schritte 6.2-a und 6.2-b ablaufen, wobei im einen Fall freie Hydroxyradikale und im anderen Fall freie 4-Methylbenzylcarboxyradikale entstehen. Experimentelle Befunde lassen beide Reaktionswege nebeneinander möglich erscheinen /14/. Die 4-Methylbenzylcarboxyradikale, die sowohl dem radikalisch induzierten als auch katalytischen Persäurezerfall entstammen können, spalten Kohlendioxid ab (Schritt 6.5) und bilden durch anschließende Wasserstoff-Abstraktion vom Kohlenwasserstoff Toluol (Schritt 6.5). Die Bildung von p-Kresol anstelle von Toluol aus der Reaktion der 4-Methylphenylradikale mit Sauerstoff und anschließender Weiterreaktion ist nur bei hohen Reaktionstemperaturen und Sauerstoffkonzentrationen zu erwarten, da eine Anlagerung von Sauerstoff an Phenylradikale mit einer sehr hohen Aktivierungsenergie verbunden ist /57/. Die Untersuchungen zum Kobaltnaphthenat-katalysierten Persäurezerfall (s. Kapitel 4.4.1) zeigten, daß das Hauptzerfallsprodukt Toluylsäure ist; diese entstent auch dann, wenn kein Toluylaldehyd zugegen ist. Da außerdem nur eine sehr geringe Toluol- und CO_2-Bildung, die auf freie Carboxyradikale hinweist, zu beobachten war, scheint die Umsetzung der Katalysatorspezies $(RCO_2)Co^{III}$ mit abstrahierbarem Wasserstoff der entscheidende Vorgang der Toluylsäurebildung zu sein.

7. Die Bildung der zweikernigen Produkte p-Toluylsäure-p-toluylester und p-Toluylsäureannydrid resultiert aus der direkten Wechselwirkung zwischen 4-Methylbenzyl- bzw. 4-Methylbenzoylradikalen und der aus dem Persäurezerfall stammenden $(RCO_2)Co^{III}$-Spezies (Schritte 7.0 und 7.1). Dieser Ablauf ist analog dem für die Bildung zweikerniger Reaktionspro-

dukte aus dem Kupfer-katalysierten Persäureester-Zerfall /36/ formulierten Mechanismus. Aufgrund der Tatsache, daß in den Versuchen zum Kobalt-katalysierten Persäure-Zerfall Kobalt(III) über einen längeren Zeitraum in der Reaktionslösung vorhanden war - dies ist an der Grünfärbung der Lösung zu erkennen - und die Ester- bzw. Anhydridkonzentration in diesem Zeitraum zunahmen, scheinen Reaktionen zwischen $(RCO_2)Co^{III}$-Spezies und $RCH_2^{\bullet}$- bzw. RCO-Radikalen plausibel zu sein (Schritte 7.0 bzw. 7.1 im Reaktionsschema). Außerdem wurde die Bildung von 4,4'-Dimethylbenzil (RCOCOR) beobachtet, was darauf hindeutet, daß RCO-Radikale rekombinierten. Da unter Oxidationsbedingungen die Reaktion des Katalysators mit den Radikalen in Konkurrenz zur Weiteroxidation der Radikale mit Sauerstoff erfolgt, sollte ein Sauerstoffmangel in der Reaktionslösung zu erhöhter Ester- und Anhydridbildung führen.

8. Der Kettenabbruch in sauerstoffreicher Lösung erfolgt über die Rekombination zwischen 4-Methylbenzylperoxyradikalen (Schritt 8.0). Als mögliche Produkte werden Toluylalkohol, Toluylaldehyd und Sauerstoff gebildet. Unter der Bedingung sauerstoffarmer Reaktionslösung kommt es auch zur Rekombination zwischen 4-Methylbenzylperoxy- und 4-Methylbenzylradikalen (Schritt 8.1). In den Oxidationsversuchen mit sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck (0.1 bar) wurden Spuren an 4,4'-Dimethylphenyläthan festgestellt, was auf die Rekombination von $RCH_2^{\bullet}$-Radikalen hinweist.

Kettenstart /11/

1.0 $RCH_3 + Co^{III}(OH) \longrightarrow Co^{II} + H_2O + RCH_2^{\cdot}$

Fortpflanzung /15/

1.1 $RCH_2^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RCH_2OO^{\cdot}$

Bildung des Hydroperoxids /15/

2.0 $RCH_2OO^{\cdot} + RCH_3 \longrightarrow RCH_2OOH + RCH_2^{\cdot}$

Katalytischer Zerfall des Hydroperoxids /14/

2.1 $RCH_2OOH + Co^{II} \longrightarrow RCH_2O^{\cdot} + Co^{III}(OH)$

2.2 $RCH_2OOH + Co^{III}(OH) \longrightarrow RCH_2OO^{\cdot} + Co^{II} + H_2O$

Bildung des Alkohols /11/

4.0 $RCH_2O^{\cdot} + RCH_3 \longrightarrow RCH_2OH + RCH_2^{\cdot}$

Aldehyd aus Alkohol /25/

4.1 $RCH_2OO^{\cdot} + RCH_2OH \longrightarrow RCH_2OOH + R\dot{C}HOH$

4.2 $Co^{III}(OH) + RCH_2OH \longrightarrow H_2O + Co^{II} + R\dot{C}HOH$

4.3 $R\dot{C}HOH + O_2 \longrightarrow RCH(OH)OO^{\cdot}$

4.4 $RCH(OH)OO^{\cdot} + RCH_3 \longrightarrow RCH(OH)OOH + RCH_2^{\cdot}$

Bildung des Aldehyds /22,24/

3.0 $RCH_2OO^{\cdot} + RCH_2OOH \longrightarrow RCH_2OOH + R\dot{C}HOOH$

3.1 $R\dot{C}HOOH \longrightarrow RCHO + {}^{\cdot}OH$

3.2 ${}^{\cdot}OH + RCH_3 \longrightarrow H_2O + RCH_2^{\cdot}$

3.3 $RCH_2O^{\cdot} + Co^{III}(OH) \longrightarrow RCHO + Co^{II} + H_2O$

Bildung der Persäure /26,27/

5.1 $RCHO + RCH_2OO^{\cdot} \longrightarrow R\dot{C}O + RCH_2OOH$

5.2 $RCHO + Co^{III}(OH) \longrightarrow R\dot{C}O + H_2O + Co^{II}$

5.3 $R\dot{C}O + O_2 \longrightarrow RCO_3^{\cdot}$

5.4 $RCO_3^{\cdot} + RCHO \longrightarrow RCO_3H + R\dot{C}O$

Carbonsäure über Bayer-Villiger-Reaktion /25/

6.0 $RCO_3H + RCHO \longrightarrow 2\ RCO_2H$

4.5 $RCH(OH)OOH + Co^{II} \longrightarrow RCH(OH)O^{\cdot} + Co^{III}(OH)$

4.6 $RCH(OH)O^{\cdot} + RCH_3 \longrightarrow RCH(OH)_2 + RCH_2^{\cdot}$

4.7 $RCH(OH)_2 \longrightarrow RCHO + H_2O$

Reaktionen unter Sauerstoffmangel

Ester- und Anhydridbildung /36/

7.0 $RCH_2^{\cdot} + (RCO_2)Co^{III} \longrightarrow RCH_2CO_2R + Co^{II}$

7.1 $R\dot{C}O + (RCO_2)Co^{III} \longrightarrow RCOCO_2R + Co^{II}$

Kettenabbruch /15/

8.0 $RCH_2OO^{\cdot} + RCH_2OO^{\cdot} \longrightarrow RCHO + RCH_2OH + O_2$

8.1 $RCH_2OO^{\cdot} + RCH_2^{\cdot} \longrightarrow RCH_2OOCH_2R$

R = H_3C-

Radikalischer Zerfall der Persäure /27,28/

6.1 $RCO_3^{\cdot} + RCO_3H \longrightarrow RCO_2H + O_2 + RCO_2^{\cdot}$

Katalytischer Zerfall der Persäure /14/

6.2 $RCO_3H + Co^{II} \xrightarrow{a)} (RCO_2)Co^{III} + HO^{\cdot}$

$RCO_3H + Co^{II} \xrightarrow{b)} Co^{III}(OH) + RCO_2^{\cdot}$

Bildung der Carbonsäure über Kobalt(III)-4-methylbenzylcarboxylat /14/

6.3 $(RCO_2)Co^{III} + R\text{-}H \longrightarrow RCO_2H + Co^{II} + R^{\cdot}$

Kohlendioxid aus Carboxyradikalen /28/

6.4 $RCO_2^{\cdot} \longrightarrow CO_2 + R^{\cdot}$

Toluolbildung /11/

6.5 $R^{\cdot} + RCH_3 \longrightarrow R\text{-}H + RCH_2^{\cdot}$

Abbildung 15: Reaktionsschema

6.2 Abhängigkeit der Produktverteilung von Sauerstoffpartialdruck und Xylolkonzentration

Auf der Grundlage des vorgeschlagenen Reaktionsschemas kann die Abhängigkeit der Produktverteilung von Sauerstoffpartialdruck und Xylolkonzentration gedeutet werden. Hierauf wird im folgenden eingegangen. Es werden zunächst die bei verschiedenen Sauerstoff- und Xylolkonzentrationen erzielten Produktverteilungen miteinander verglichen; dazu wird die Selektivität in Abhängigkeit vom Umsatz herangezogen. Anhand dieser Ergebnisse erfolgt dann eine Erörterung der Beobachtungen zur Produktverteilung durch das Reaktionsschema.

Wie aus den Selektivitätsdaten der Messungen im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke hervorgeht, weisen die Produktverteilungen bei gleicher Xylolausgangskonzentration keine wesentlichen Unterschiede auf (s. Tabelle 7). In Abhängigkeit vom Umsatz zeigen die Produktselektivitäten von Terephthaldialdehyd, Toluylalkohol, Toluylaldehyd, Toluylsäureanhydrid und Toluol den typischen Verlauf eines Zwischenproduktes. Die Selektivität von Toluylsäuretoluylester hingegen ist in dem dargestellten Umsatzbereich in etwa konstant, was darauf hindeutet, daß der Ester an weiteren Reaktionen nicht teilnimmt. Der Verlauf der Selektivität von Toluylsäure, Terephthalsäure und Terephthalaldehydsäure kennzeichnet diese ebenfalls als Endprodukte, jedoch spricht der Konzentrationsverlauf im Konzentrations-Umsatz-Diagramm Abbildung 9 für ein Zwischenproduktverhalten der Terephthalaldehydsäure. Die Ursache für den Konzentrationsverlauf der Terephthalaldehydsäure mag darin begründet sein, daß sie einerseits aus Terephthaldialdehyd und Toluylsäure gebildet werden und andererseits selbst zur Terephthalsäure weiterreagieren kann. Da bei Umsätzen an p-Xylol oberhalb ca. 10 % die Toluylsäure mit konstanter Sättigungskonzentration in der Reaktionsmischung vorliegt - erkennbar an der Feststoffausscheidung - erfolgt schließlich bei Abnahme der Terephthaldialdehydkonzentration auch eine Abnahme der Terephthalaldehydsäure-Bildung.

Tabelle 7: Produktselektivitäten S in % bei verschiedenen p-Xylol-Anfangskonzentrationen c^o_{pX} in Chlorbenzol und Umsätzen U_{pX} bei T = 100°C im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke

c^o_{pX}	9.1 mol/kg		9.1 mol/kg			6.5 mol/kg			6.5 mol/kg	
P_{O_2}	1.21 bar		2.38 bar			1.65 bar			3.30 bar	
U_{pX}	15 %	28 %	15 %	28 %	34 %	15 %	28 %	32 %	15 %	28 %
S_{TPS}	0.90	2.25	0.90	1.94	3.1	0.86	2.51	3.9	0.94	2.45
S_{TAS}	0.83	1.47	0.78	1.36	1.7	0.82	1.65	2.1	0.88	1.56
S_{TA}	0.17	0.11	0.15	0.10	0.1	0.18	0.11	0.1	0.16	0.10
S_{pTALK}	10.3	3.7	10.8	4.2	4.0	5.8	1.1	1.1	4.9	1.0
S_{pTS}	72.8	83.7	72.5	85.1	88.1	75.9	87.3	87.4	75.8	87.2
S_{pTALD}	2.56	2.23	1.77	1.63	0.78	3.44	1.72	1.3	3.96	2.09
S_{pTSTE}	0.22	0.24	0.22	0.22	0.21	0.27	0.29	0.32	0.27	0.27
S_{pTSAN}	0.32	0.22	0.23	0.15	0.04	0.44	0.41	0.34	0.40	0.32
S_{TOL}	11.4	5.7	12.0	4.7	1.5	11.8	4.4	3.0	12.0	4.3
ΣS_i [1)]	98.41	99.62	99.35	99.4	99.53	99.51	99.49	99.54	99.31	99.29

[1] Die Selektivitätswerte wurden über die Produktsumme berechnet, so daß die Summation aller S_i 100 % ergibt. (Nicht alle gefundenen Produkte sind hier aufgelistet.) Die Massenbilanzen liegen in der Größenordnung von 97 %.

Tabelle 7: Fortsetzung

c^{o}_{pX}	4.08 mol/kg		4.08 mol/kg				1.93 mol/kg
p_{O_2}	0.62 bar		2.48 bar				0.63 bar
U_{pX}	15 %	28 %	15 %	28 %	40 %	48 %	15 %
S_{TPS}	0.80	2.42	0.76	1.85	3.2	5.1	0.74
S_{TAS}	0.87	1.45	0.88	1.27	1.5	2.0	0.85
S_{TA}	0.18	0.10	0.20	0.09	0.05	0.04	0.18
S_{pTALK}	4.4	0.7	4.1	0.8	0.39	0.39	1.2
S_{pTS}	76.4	86.2	74.8	86.3	89.2	88.5	78.2
S_{pTALD}	4.2	1.41	4.63	1.69	0.09	-0.37	2.5
S_{pTSTE}	0.37	0.42	0.28	0.34	0.37	0.39	0.58
S_{pTSAN}	1.24	1.47	0.89	1.17	1.3	1.2	2.9
S_{TOL}	10.9	5.0	12.1	5.2	2.9	1.7	11.5
ΣS_i	99.36	99.17	98.64	98.71	99.0	98.95	98.65

Bei verschiedenen Xylol-Anfangskonzentrationen nimmt die Toluylalkonolselektivität mit abnehmender Xylolkonzentration ab, während die Selektivitätswerte für Toluylsäure, Toluylaldehyd, Toluylsäureanhydrid und Toluylsäuretoluylester tendenziell zunehmen. Toluol sowie Terephthalsäure, Terephthalaldehydsäure und Terephthaldialdehyd bleiben in etwa unbeeinflußt von der Xylolausgangskonzentration.

Ferner zeigt sich, daß mit abnehmender Xylolkonzentration c^{o}_{pX} das Verhältnis V(E/A) von Anhydrid zu Ester zugunsten des Anhydrids verschoben wird, wie folgende Zahlen zeigen:

E/A	c^{o}_{pX} mol/kg
1	9.1
1.5	6.5
3	4.1

Im Unterschied zu den Ergebnissen in Chlorbenzol weisen die in Benzoesäuremethylester erzielten Produktverteilungen, wie der Tabelle 8 zu entnehmen ist, für Toluylalkohol und Toluol höhere für Toluylsäure niedrigere Selektivitätswerte auf. Ursache dafür ist, daß die Bestimmung von Toluol in den Versuchen mit Chlorbenzol ungenauer als in Benzoesäuremethylester ist und zumeist niedrigere Werte liefert (vergl. Kapitel 3.3: Analytik), und daß in den Versuchen in Benzoesäuremethylester ein kleiner Teil der Toluylsäure durch Umesterung mit dem Verdünnungsmittel zu Toluylsäuremethylester vermindert wird. Da gerade bei kleinem Umsatz die Selektivitätswerte von Toluol, Benzoesäure und Toluylsäuremethylester am größten sind (vergl. Tabelle 8), machen sich dabei auch die größten Unterschiede bemerkbar. Bei Umsätzen oberhalb 28 %, wo die Selektivität der genannten Substanzen klein ist, treten keine signifikanten Unterschiede mehr auf (vergl. Tabellen 7 und 8).

Beim Übergang von hohen zu niedrigen Sauerstoffkonzentrationen in der Reaktionslösung treten ausgeprägte Abweichungen in den

Tabelle 8: Produktselektivitäten S_i in % bei verschiedenen p-Xylol-Anfangskonzentrationen c^o_{pX} in BSME und Umsätzen U_{pX} bei T = 100°C im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke

c^o_{pX}	6.54 mol/kg			4.14 mol/kg			1.95 mol/kg		
p_{O_2}	2.60 bar			2.75 bar			1.44 bar		
U_{pX}	15 %	28 %	39 %	15 %	28 %	40 %	15 %	28 %	41 %
S_{TPS}	0.65	2.2	3.8	0.53	1.9	4.2	0.78	2.2	4.2
S_{TAS}	0.62	1.5	1.9	0.70	1.4	1.9	0.88	1.4	1.6
S_{TA}	0.17	0.12	0.06	0.20	0.12	0.08	0.23	0.10	0.03
S_{pTALK}	9.7	2.4	2.4	6.7	1.2	0.32	1.5	0.72	0.57
S_{pTS}	69.4	84.0	87.5	65.3	82.5	87.0	70.6	81.5	85.3
S_{pTALD}	3.1	2.0	0.25	5.3	2.7	0.03	4.8	-0.12	-4.0
S_{pTSTE}	0.14	0.22	0.21	0.22	0.32	0.26	0.11	0.24	0.36
S_{pTSAN}	0.59	0.40	0.09	1.1	1.0	1.3	2.1	3.1	4.8
S_{TOL}	14.6	6.3	2.3	16.4	6.5	3.1	13.2	6.4	3.0
S_{BS}	0.33	0.32	0.35	1.5	1.1	0.88	2.7	2.5	2.4
S_{pTSME}	0.51	0.34	0.25	1.3	0.85	0.63	2.7	1.6	1.2
ΣS_i	99.81	99.8	99.11	99.25	99.59	99.7	99.6	99.64	99.46

Produktverteilungen auf, wie anhand der Selektivitätsdaten der in Tabelle 9 aufgeführten Messungen festzustellen ist. Diese fallen um so deutlicher aus, je höher die Xylol-Anfangskonzentration ist. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck erhöht sich besonders die Toluylsäuretoluylester- und Toluylsäureanhydrid-Selektivität, während die Selektivität von Toluol und Toluylaldehyd stark abnimmt. Bei der Toluylsäure ist zu erkennen, daß deren Selektivität mit fallendem Sauerstoffpartialdruck ein Maximum durchläuft. Die Bildung von Terephthalsäure, Terephthalaldehydsäure und Terephthaldialdehyd wird kaum vom Sauerstoffpartialdruck beeinflußt. Weiterhin ist festzustellen, daß das Verhältnis von Anhydrid zu Ester bei den verschiedenen Xylolkonzentrationen sich nicht signifikant geändert hat, daß jedoch deren Absolutbetrag mit abnehmender Xylolkonzentration fällt (s. Tabelle 9).

Die Abhängigkeit der Produktselektivität von Sauerstoff- und Xylolkonzentration wird im folgenden anhand des vorgeschlagenen Reaktionsschemas diskutiert.

Aus den Modellanpassungen der Reaktion ohne Stofftransporteinfluß geht hervor, daß der zeitliche Xylolverbrauch durch den in Kapitel 1.1.3 abgeleiteten Geschwindigkeitsansatz beschrieben werden kann. Diesem lag zugrunde, daß sich der Katalysator im wesentlichen nur an der Umsetzung von Hydroperoxiden und über seine dreiwertige Oxidationsstufe an Reaktionen mit dem Kohlenwasserstoffsubstrat beteiligt. Aus Leitfähigkeitsmessungen /11/ ist bekannt, daß in unpolarem Medium die dreiwertige Oxidationsstufe des Katalysators vorherrscht. Da in allen Versuchen unter hohem Sauerstoffpartialdruck schon kurz nach Beginn der Oxidation ein Farbwechsel der Lösung die Anwesenheit von Kobalt(III) anzeigte und zudem eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wurde, ist anzunehmen, daß der durch Kobaltnaphthenat katalysierte Zerfall peroxidischer Verbindungen, und die damit verbundene Radikalbildung, im quasistationären Zustand vorlagen.

Aus den Konzentrations-Umsatz-Diagrammen der Produkte (s. Abbildungen 7 und 8) ist ersichtlich, daß nicht nur Toluylalkohol, das Folgeprodukt aus dem Hydroperoxidzerfall zu Beginn gebildet wird, sondern auch Produkte wie Toluylsäure, Toluol und

Tabelle 9: Vergleich der bei verschiedenen p-Xylol-Anfangskonzentrationen c^o_{pX} im Bereich niedriger und hoher Sauerstoffpartialdrücke P_{O_2} erzielten Produktselektivitäten S in %

c^o_{pX}	9.1 mol/kg			6.5 mol/kg			4.1 mol/kg		
P_{O_2} (bar)	0.1	0.6	2.4	0.1	0.6	3.3	0.1	0.6	2.5
S_{TPS}	0.8	1.2	0.9	0.8	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8
S_{pTS}	66.2	77.2	72.5	68.3	78.4	75.8	75.8	76.4	74.8
S_{pTSAN}	10.9	1.1	0.2	10.2	1.0	0.4	4.5	1.2	0.9
Gesamt	77.9	79.5	73.6	79.3	80.4	77.1	81.1	78.4	76.5
S_{TAS}	0.7	1.0	0.8	0.8	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9
S_{TA}	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
S_{pTALD}	0.2	1.1	1.8	1.6	0.9	4.0	5.1	4.2	4.6
S_{pTALK}	7.7	9.7	10.8	6.8	8.6	4.9	4.8	4.4	4.1
Gesamt	8.7	12.0	13.6	9.4	10.7	10.0	10.9	9.7	9.8
S_{pTSTE}	10.6	0.6	0.2	6.1	0.5	0.3	1.3	0.4	0.3
S_{TOLU}	1.1	7.7	12.0	4.6	8.1	11.9	6.2	10.9	12.1
Gesamt	11.7	8.3	12.2	10.7	8.6	12.2	7.5	11.3	12.4

Toluylsäureanhydrid, die aus Folgereaktionen des Toluylaldehyds stammen. Das bedeutet, daß der in geringer Menge (ca. 3.5 Ma. %) zugegebene Toluylaldehyd bevorzugt abreagiert und für eine sich rasch einstellende quasistationäre Radikalkonzentration sorgt.

Die zu beobachtende Verringerung der Toluylalkoholselektivität mit abnehmender Xylolausgangskonzentration läßt sich dadurch erklären, daß aufgrund konstanter Kobaltkonzentration (ca. 10^{-3} mol/kg) eine Verschiebung der Konkurrenzreaktionen 4.6 und 3.3 zugunsten der Aldehydbildung stattfindet. Als mögliche Weiterreaktion des Toluylalkohols werden die Schritte 4.1 bis 4.7 angenommen, die in Analogie zum Reaktionsschema der Cyclohexanoloxidation aufgestellt wurden, und zum Toluylaldehyd führen.

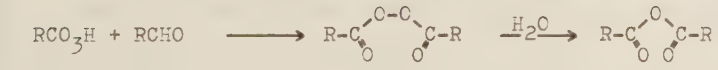
In gleicher Weise wie die Selektivität des Toluylaldehyds zunimmt, ist eine Zunahme der Toluylsäureselektivität mit abnehmender Xylolausgangskonzentration festzustellen. Die Toluylsäurebildung geschieht über den Toluylaldehyd. Die dazu in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionswege beziehen sich einerseits auf einen molekularen Ablauf (Schritt 6.0) und andererseits auf radikalische Prozesse (Schritte 6.1 und 6.3). Unter der Bedingung niedriger Persäurekonzentrationen sollte die im Vergleich zum radikalischen Ablauf langsamere molekulare Umsetzung vernachlässigbar klein sein. In den Oxidationsversuchen wurde keine Persäure gefunden.

Der Anstieg der Toluolbildung mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck beruht sehr wahrscheinlich darauf, daß aufgrund erhöhter Bildung von Persäure, die jedoch sehr schnell zerfällt (vergl. Kapitel 4.4.1), die Bildungsgeschwindigkeit der aus ihrem radikalischen Zerfall stammenden $RCO_2^{\bullet}$-Radikale (Schritt 6.1) erhöht wird und damit auch die Geschwindigkeit der Decarboxylierung (Schritt 6.4), die zum Toluol führt. Aus früheren Untersuchungen /47/ geht hervor, daß neben CO_2 auch CO im Verhältnis von 10:1 gebildet wird. Da insbesondere bei hohen Sauerstoffpartialdrücken freie Benzoylradikale ($RCO^{\bullet}$) rasch weiteroxidiert werden, sollte der aus CO-Abspaltung von RCO-Radikalen stammende Toluolanteil vernachlässigbar klein sein.

Die zweikernigen Reaktionsprodukte Toluylsäuretoluylester und Toluylsäureanhydrid weisen unter hohen Sauerstoffpartialdrücken

niedrige Selektivitäten auf. Ihre Bildung läßt sich aus der nach Kochi /36/ formulierten Reaktion zwischen Benzyl- bzw. Benzoylradikalen und der aus dem katalytischen Persäurezerfall (Schritt 6.2-a) herrührenden Kobalt(III)spezies erklären, die über einen Ligandentransfer zur Produktbildung führt (Schritte 7.0 und 7.1). Da parallel zur Wechselwirkung mit dem Katalysator die Oxidation der Radikale mit Sauerstoff erfolgt, sollte die Sauerstoffkonzentration der Lösung über den Anteil der jeweiligen Konkurrenzreaktion entscheiden. Dies wurde in den Messungen bestätigt. Mit zunehmender Sauerstoffverarmung der Reaktionslösung erhöhte sich die Ester- und Anhydridmenge. Weiterhin war festzustellen, daß sich in Abhängigkeit von der Xylolausgangskonzentration das Verhältnis von Anhydrid zu Ester änderte, und zwar nahm mit fallender Xylolausgangskonzentration der Anhydridanteil zu (vergl. Tabelle 9). Dies steht in Einklang mit dem Befund, daß in gleicher Weise die Konzentration des Toluylaldehyds anstieg, aus dem die RCO-Radikale stammen, die in Reaktion mit dem Katalysator Toluylsäureanhydrid bilden. Aus der quantitativen Analyse der Kobalt(III)spezies in den einzelnen Messungen geht hervor, daß diese mit steigendem Umsatz zunimmt und je nach Verdünnung der Xylollösung ein Maximum von ca. 60 % (in 4 molarer Lösung) bis 90 % (in 9 molarer Lösung) des eingesetzten Kobalts erreicht (s. Anhang A 1: Meßdaten). Das Ansteigen der $(RCO_2)Co^{III}$-Konzentration in Abhängigkeit vom Umsatz wird in der Weise gedeutet, daß im Verlauf der Reaktion mehr als ein RCO_2-Ligand aufgenommen wird, die im UV-Detektor ein größeres Signal geben. Die Abnahme der Ester- und Anhydridbildung mit fallender Xyloleduktkonzentration läßt sich dadurch erklären, daß die Konzentration des Kobalt(III)benzcarboxylats, aus dem sie hervorgehen, in gleichem Maße abnimmt.

Die früher von Tobias /30/ und Katzschmann /5/ vorgeschlagenen Bildungsmöglichkeiten von Ester und Anhydrid sind nicht in Übereinstimmung mit den hier erhaltenen experimentellen Befunden: Tobias nahm an, daß die Reaktion zwischen Persäure und Aldehyd über die primäre Bildung eines Hydroxypersäureesters sowie nach intramolekularen Umlagerungen und Wasserabspaltung zum Anhydrid führt



Dieser Reaktionsablauf sollte gerade bei höheren Sauerstoffkonzentrationen mehr Anhydrid ergeben, weil dann Persäure- und Aldehydkonzentration höher sind. Bei der von Katzschmann postulierten Reaktion zwischen $RCO_3^{\bullet}$- und RCO-Radikalen, die über das oben dargestellte Persäureanhydrid weiterreagieren, sollte die Rekombinationswahrscheinlichkeit dieser Radikalspezies zu gering sein.

Die bifunktionellen sauerstoffhaltigen Produkte Terephthalsäure, Terephthalaldehydsäure und Terephthaldialdehyd erscheinen nur in geringen Konzentrationen und nahezu unbeeinflußt von der Sauerstoffkonzentration der Lösung. Dies erklärt sich daraus, daß die dominierende Radikalspezies, die Benzylperoxyradikale, vergleichsweise wenig reaktiv sind und sehr selektiv solche Gruppen angreifen, die leicht abstrahierbare Wasserstoffatome besitzen wie der Toluylaldehyd. Für Kobalt(III) gilt hauptsächlich, daß im Übergangszustand der Wasserstoffabstraktion vom Kohlenwasserstoffsubstrat eine positive Ladung am Benzolkern auftritt, so daß elektronenziehende Gruppen eine H-Abstraktion erschweren. Hydroxy- oder Alkoxyradikale hingegen reagieren in nicht selektiver Weise mit allen zur Verfügung stehenden Wasserstoffatomen, und es kommt im wesentlichen auf die Konzentration der jeweiligen Substanzen an.

Katzschmann /5/ führt zur Erklärung der Terephthalsäurebildung die Weiteroxidation des Toluylsäuretoluylesters an; diese leitete er aus experimentellen Befunden zur p-Xylol-Oxidation ab, wobei er eine direkte Abhängigkeit des Terephthalsäuregehaltes von der Esterkonzentration feststellte und aus experimentellen Befunden zur Toluylsäuretoluylester-Oxidation, wobei er neben beträchtlichen Mengen an Terephthalsäuremono-p-toluylester Terephthalsäure und p-Toluylsäure analysierte. Anhand der Selektivitätswerte der Tabelle 9 zeigt sich aber, daß die Esterkonzentration keinen Einfluß auf die Terephthalsäurebildung ausübt. Es ist daher anzunehmen, daß die Terephthalsäure aus der Weiteroxidation der Terephthalaldehydsäure hervorgeht. Diese wiederum hat zwei Bildungsmöglichkeiten einerseits über die Toluylsäure und andererseits über den Terephthaldialdehyd.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Sauerstoffpartialdruck und damit die Sauerstoffkonzentration der Reaktionslösung einen Einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeit und Produktverteilung der Kobaltnaphthenat-katalysierten p-Xyloloxidation ausübt:

Im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke ($\gtrsim$ 1 bar) sind die Verbrauchsgeschwindigkeiten von Sauerstoff und p-Xylol unabhängig von der Sauerstoffkonzentration der Lösung. Die Kinetik des Xylolverbrauchs ist zweiter Ordnung in p-Xylol und besitzt bei dem gewählten Katalysator und dessen Konzentration eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 2.5 \cdot 10^{-4}$ kg/mol·min. Die Produktverteilungen spiegeln das Verhalten der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit wider, sie weisen kaum Unterschiede in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Als wesentliches Nebenprodukt wird Toluol gebildet, während die Bildung mehrkerniger Reaktionsprodukte vernachlässigbar klein ist.

Im Bereich niedriger Sauerstoffpartialdrücke haben bereits kleine Änderungen im Sauerstoffpartialdruck ihre Auswirkungen auf Produktverteilung und Reaktionsgeschwindigkeit. Die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit wird eine Funktion der Sauerstoffkonzentration in der Lösung und damit der Stoffübergangsgeschwindigkeit. Unter diesen Bedingungen laufen die Reaktionen mit Sauerstoff überwiegend an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit ab, während im Kern der Flüssigkeit vom Sauerstoff unabhängige Reaktionen stattfinden, dazu zählen insbesondere die Reaktionen zur Toluylsäuretoluylester- und Toluylsäureanhydrid-Bildung. Bei sehr niedrigem Partialdruck des Sauerstoffs ($\approx$ 0.1 bar) weist dessen Verbrauchsgeschwindigkeit eine lineare Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Die Kinetik des Xylolverbrauchs ist für diesen Fall erster Ordnung in Sauerstoff und p-Xylol mit einer Geschwindigkeitskonstante von 1.6 kg/mol·min.

Ein Vergleich der bei verschiedenen Xylolkonzentrationen und einem Umsatz von 15 % unter hohen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken erzielten Produktselektivitäten zeigt (s. Tabelle 9), daß die Gesamtsäureselektivität in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Xylolkonzentration keine großen Unterschiede erfährt, da eine Verminderung der Toluylsäureselektivität durch eine etwa gleich große Erhöhung der Toluylsäureanhydridselekti-

vität kompensiert wird. Das gleiche gilt für die unerwünschten Nebenprodukte Toluylsäuretoluylester und Toluol, die in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck gegenläufige Bildungstendenzen und ebenfalls einen Kompensationseffekt zeigen. Jedoch weisen die Daten insgesamt die Tendenz auf, daß bei mäßig hohen Sauerstoff- und Xylolkonzentrationen ein Maximum der Gesamtsäuremenge erzielt wird.

Für die Kobaltnaphthenat-katalysierte Xyloloxidation unter technischen Bedingungen, d. h. insbesondere unter hohen Reaktionstemperaturen, ist zu erwarten, daß aufgrund der damit verbundenen hohen Reaktionsgeschwindigkeit eine sauerstoffarme Reaktionslösung vorliegt. Dies hat zur Konsequenz, daß die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes Toluylsäuretoluylester begünstigt wird. Um dem entgegenzuwirken sollte eine genügend hohe Verdünnung (ca. 4 bis 6 molar) der Xylollösung eingestellt werden, weil dann die Esterbildung stark zurückgedrängt wird. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß bei hohen Temperaturen der Temperatureinfluß auf Art und Konzentration der einzelnen Radikale den katalytischen Einfluß überwiegt. Da außerdem bei technischer Durchführung sehr hohe Umsätze (bis zu 100 %) angestrebt werden, weil dann die Gesamtsäureselektivität ihren Maximalwert erreicht, sind aufgrund der dabei auftretenden, vielfältigen Radikalreaktionen unerwünschte Nebenprodukte (z. B. chromophore Substanzen) zu erwarten, die in dieser Arbeit ohne Bedeutung waren. Für eine hinsichtlich der Produktverteilung optimale Verfahrensführung empfiehlt sich daher, die Oxidation bei mäßig hohen Sauerstoff- und Xylolkonzentrationen sowie einer nicht zu hohen Reaktionstemperatur durchzuführen.

Symbolverzeichnis

a	spezifische Oberfläche	cm^2/cm^3
c_i	Konzentration der Konponente i	mol/kg
$c^*_{O_2}$	Sättigungskonzentration des Sauerstoffs in der Reaktionslösung	mol/kg
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i	cm^2/s
d_b	Blasendurchmesser	cm
d_r	Reaktordurchmesser	cm
d_s	Rührerdurchmesser	cm
F	Gesamtmolenstrom	mol/s
g	Erdbeschleunigung	cm/s^2
He	Henrykoeffizient	$cm^3 \cdot bar/mol$
H_L	Flüssigkeitshöhe im Reaktor	cm
j_{O_2}	Stoffstrom des Sauerstoffs durch die Phasengrenze	$mol/cm^2 \cdot s$
k	Geschwindigkeitskonstante	
k_L	Stoffübergangskoeffizient der Flüssigkeitsseite	cm/s
M_i	Molekularmasse der Komponente i	g/mol
N	Rührerdrehzahl	1/s
N^*_o	charakteristische Rührerdrehzahl	1/s
n	Reaktionsordnung	
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
p_{ges}	Gesamtdruck	bar
R	Gaskonstante	$cm^3 \cdot bar/mol \cdot K$
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i	$mol/kg \cdot min$
S_i	Selektivität der Komponente i	%

T	Temperatur	°C, K
t	Zeit, (Betriebszeit)	s, (min)
$U_{p\text{-}X}$	Umsatz an p-Xylol	%
U_{sG}	Leerrohrgeschwindigkeit des Gasvolumenstroms	cm/s
V	Reaktorvolumen	cm^3
$\dot{V}_{gas}$	Volumenstrom des Gases durch den Reaktorquerschnitt	cm^3/min
y_L	Filmdicke, flüssigkeitsseitig	cm
γ	Hatta-Zahl, $y_L\sqrt{\frac{k \cdot c_i}{D_i}} = \frac{\sqrt{k \cdot c_i / D_i}}{k_L}$	
ε_g	relativer Gasgehalt	
μ	dynamische Viskosität	$g/s \cdot cm$
ρ_G	Dichte des Gases	g/cm^3
ρ_L	Dichte der Flüssigkeit	g/cm^3
σ_L	Oberflächenspannung der Flüssigkeit	$cm \cdot g/s^2$

Literaturverzeichnis

1. L.F. Hatch, Hydrocarbon Processing 49, 101 (1970)
2. H.W. Prengle, Hydrocarbon Processing 49, 106 (1970)
3. R.A. Sheldon, Oxid. Combust. Rev. 5, 135 (1973)
4. J.R. Whinfield, Nature (London) 158, 930 (1946)
5. E. Katzschmann, Chem. Ing. Techn. 38, 1 (1966)
6. Y. Ichikawa, Ind. Eng. Chem. 62, 38 (1970)
7. K. Nakaoka, Ind. Eng. Chem., PRD 12, 150 (1973)
8. M. Yamamoto, J. Appl. Chem. 17, 293 (1967)
9. F. List, Erdöl und Kohle 22, 197 (1969)
10. N.G. Ariko, T.P. Kenigsberg und N.I. Mitskevich, Kinet. Katal. 19, 1336 (1978)
11. R.A. Sheldon und J.K. Kochi, Adv. Catal., 296 (1976)
12. N.M. Emanuel, Z.K. Maizus und I.P. Skibida, Angew. Chem. 81, 91 (1969)
13. E.I. Heiba, R.M. Dessau und W.J. Koehl, J. An. Chem. Soc. 91, 6830 (1969)
14. J.K. Kochi, "Organometallic Mechanisms and Catalysis", S. 12-86 Academic Press, New York (1978)
15. J.L. Portefaix und F. Figuera, "Chemical and Physical Aspects of Catalytic Oxidation", S. 86, 104, 105, 89, Editions du CNRS, Paris (1980)
16. A.G. Caloyannis und W.F. Graydon, J. Catal. 22, 287 (1971)
17. Y. Kamiya und M. Kashima, J. Catal. 25, 326 (1972)
18. G. Franz in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, (Band 17) 500, Weinheim (1979)
19. K. Kagami, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 1552 (1968)
20. W. Pritzkow und R. Hofmann, J. prakt. Chem. 4, 11 (1960)
21. D. Swern, "Organic Peroxides" Vol. II, S. 100, 90, Wiley
22. H. Fürst, "Autoxidation von Kohlenwasserstoffen", S. 32, 33, 54-60, VEB Verlag, Leipzig (1981)

23. T.P. Kenigsberg, N.G. Ariko und N.I. Mitskevich, Kinet. Katal. 18, 1067 (1977)

24. E.J.Y. Scott, J. Phys. Chem. 74, 1174 (1970)

25. J.E. Lyons, Hydrocarbon Processing, Nov. 1980, S. 112

26. E.B. Nitteberg und O.A. Rokstad, Acta Chem. Scand. A 34, 199 (1980)

27. E.T. Denisov, N.I. Mitsekevich und V.E. Agabekov, "Liquid-Phase Oxidation of Oxygen-Containing Compounds", S. 146, Consultants Bureau, New York (1977)

28. N.G. Ariko, N.N. Kornilova und N.I. Mitskevich, Kinet. Katal. 20, 878 (1979)

29. N.G. Ariko, Neftekhimiya 9, 739 (1969)

30. M.A. Tobias und W.W. Kaeding, Ind. Eng. Chem., PRD 8, 420 (1969)

31. C.E.H. Bawn, J.B. Williamson, Trans. Faraday Soc. 47, 721 (1951)

32. L.J. Durham, C.F. Wurster und H.S. Mosher, J. Amer. Chem. Soc. 80, 332 (1958)

33. S.A. Maslov und E.A. Blyumberg, Russ. Chem. Rev. 45, 155 (1976)

34. G. Sosnovsky und N.C. Yang, J. Org. Chem. 25, 899 (1960)

35. D. Swern, "Organic Peroxides" Vol. I, S. 587-589, Wiley, New York (1970)

36. J. Kochi, Tetrahedron 18, 483 (1962)

37. C.H.Bamford und C.F.H. Tipper, "Comprehensive Chemical Kinetics", S. 39-80, Elsevier, Amsterdam (1979)

38. C. Walling, J. Am. Chem. Soc. 91, 7590 (1969)

39. C.F.Hendriks, H.C.A. van Beek und P.M. Heertjes, Ind. Eng. Chem., PRD 17, 256 (1978)

40. T. Morimoto, Y. Ogata, J. Chem. Soc. B, 62 (1967)

41. T. Morimoto, Y. Ogata, J. Chem. Soc. B, 1353 (1967)

42. E.J.Y. Scott, A.W. Chester, J. Phys. Chem. 76, 1520 (1972)

43. W.G. Whitman, Chem. Met. Eng. 29, 147 (1923)

44. P.V. Danckwerts, "Gas-Liquid Reactions", S. 96-111, McGraw-Hill, New York (1970)

45. O. Levenspiel, "Chemical Reactions Engineering", S. 418, 2nd Ed., New York (1970)

46. L. Reich und S.S. Stivala, "Autoxidation Of Hydrocarbons And Polyolefins", S. 47, M. Dekker, New York (1969)

47. R. Jacobi, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1978)

48. W. Hinsen, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1979)

49. Y. Bard, "Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press, New York (1974)

50. H. Lux, "Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse", Verlag J.F. Bergmann, München (1970)

51. G. Jander, K.F. Jahr, H. Knoll, "Maßanalyse", Walter de Gruyter, Berlin (1969)

52. Autorenkollektiv, "Organikum", VEB, S. 463, Berlin (1974)

53. J.A. Howard und K.U. Ingold, Can. J. Chem. 44, 793 (1967)

54. S. Korcek, J.H.B. Chenier, J.A. Howard und K.U. Ingold, Can. J. Chem. 50, 2285 (1972)

55. Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed. Chemical Rubber Company, D-170, F-50

56. J.M. Prausnitz, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice Hall (1969) 365-372

57. K. Tokumaru, Tetrahedron 21, 867 (1965)

58. P.H. Calderbank, Trans. Inst. Chem. Engrs. 36, 443 (1958)

59. T. Shridhar und D.E. Potter, Chem. Eng. Sci. 35, 683 (1980)

60. B. Michel und S.A. Miller, AIChE J. 8, 262 (1962)

61. L.L. van Dierendonck, J.M.H. Fortuin, D. Vanderbos, Proc. 4th Eur. Symp. Chem. React. Eng., Brüssel 1968

Anhang

A 1 Ergebnisse der Oxidationsmessungen

A 2 Abschätzungen zur spezifischen Austauschfläche a und zum Stoffübergangskoeffizienten k_L

A 3 Ableitung des allgemeinen Geschwindigkeitsansatzes für die Metallsalz-katalysierte Kohlenwasserstoff-Oxidation

A 4 Ergänzende Unterlagen zur Hochdruckflüssigkeits-chromatographie

A 5 Spezifikationsliste

A 1: Ergebnisse der Oxidationsmessungen

Nachfolgend sind die Meßergebnisse der einzelnen Versuche aufgeführt.
Die erste Zeile in jeder Tabelle eines Versuches gibt den Gesamtdruck im Reaktor an. Die zweite Zeile enthält den Sauerstoffpartialdruck im Reaktor. Die Konzentrationen der Substanzen und des Sauerstoffs aus den sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten sind in mol/kg bei 100°C, die Zeit in Minuten und der Umsatz an p-Xylol in Prozent angegeben.

VERSUCH : 2

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 2.1 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 0.30 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
.0	.8975E+01	.237E-03	.122E-03	.308E-04	.557E-02	.177E-01	.278E+00	.0
35.0	.8650E+01	.150E-02	.126E-02	.752E-04	.138E+00	.210E+00	.276E+00	.391E+01
67.0	.8326E+01	.319E-02	.235E-02	.129E-02	.167E+00	.426E+00	.272E+00	.723E+01
132.0	.7906E+01	.795E-02	.761E-02	.167E-02	.123E+00	.727E+00	.249E+00	.102E+02
197.0	.7415E+01	.145E-01	.126E-01	.236E-02	.134E+00	.105E+01	.237E+00	.140E+02
255.0	.6946E+01	.220E-01	.131E-01	.217E-02	.132E+00	.139E+01	.310E+00	.189E+02
330.0	.6381E+01	.338E-01	.233E-01	.227E-02	.132E+00	.191E+01	.276E+00	.247E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CL3Z MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-O2 MOL/KG	UMSATZ %
.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.308E+00	.0
35.0	.134E-02	.282E-02	.751E-04	.143E-01	.0	.0	.913E-04	.728E+00	.391E+01
67.0	.317E-02	.533E-02	.132E-03	.234E-01	.0	.0	.145E-03	.106E+01	.733E+01
132.0	.499E-02	.145E-01	.258E-03	.232E-01	.0	.117E-03	.137E-03	.153E+01	.192E+02
197.0	.765E-02	.210E-01	.409E-03	.220E-01	.0	.905E-04	.160E-03	.212E+01	.146E+02
255.0	.170E-01	.238E-01	.573E-03	.181E-01	.0	.109E-03	.227E-03	.269E+01	.199E+02
330.0	.156E-01	.192E-01	.672E-03	.144E-01	.0	.166E-03	.538E-03	.346E+01	.247E+02

VERSUCH : 14

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 2.1 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 0.63 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
.0	.1[illegible]E+01	.0	.434E-04	.[illegible]02E-04	.0	.973E-02	.[illegible]39E-01	.592E+00
[illegible].0	.185E+01	.584E-03	.32[illegible]E-03	.270E-03	.146E-01	.614E-01	.650E-01	.[illegible]15E+01
17[illegible].0	.17[illegible]E+01	.63[illegible]E-03	.5[illegible]E-03	.312E-03	.121E-01	.364E-01	.[illegible]2[illegible]E-01	.62[illegible]E+01
270.0	.17[illegible]E+01	.81[illegible]E-03	.990E-03	.411E-03	.945E-02	.127E+00	.700E-01	.665E+01
[illegible].0	.174[illegible]E+01	.134E-02	.133E-02	.555E-03	.418E-02	.193E+00	.[illegible]E-01	.110E+02
[illegible].0	.167E+01	.216E-02	.254E-02	.54[illegible]E-03	.392E-02	.241E+00	.772E-01	.146E+02
4[illegible].0	.1[illegible]E+01	.361E-02	.354E-02	.530E-03	.208E-02	.296E+00	.742E-01	.169E+02
64[illegible].0	.155E+01	.521E-02	.471E-02	.471E-03	.220E-02	.354E+00	.812E-01	.294E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ
0.0	.0	.0	.0	.0	.700E+01	.0	.0	.73[illegible]E-01	.[illegible]E+0[illegible]
[illegible].0	.1[illegible]E-03	.844E-03	.110E-04	.242E-01	.695E+01	.0	.[illegible]E-02	.172E+00	.[illegible]1[illegible]E+01
17[illegible].0	.[illegible]E-03	.130E-02	.211E-04	.257E-01	.694E+01	.20[illegible]E-03	.214E-02	.211E+00	.[illegible]E+01
[illegible]70.0	.47[illegible]E-03	.20[illegible]E-02	.360E-04	.304E-01	.692E+01	.149E-03	.2[illegible]E-02	.281E+00	.[illegible]E+01
[illegible]62.0	.664[illegible]E-03	.307E-02	.512E-04	.314E-01	.690E+01	.451E-03	.270E-02	.367E+00	.110E+02
[illegible].0	.[illegible]47E-0[illegible]	.433E-02	.635E-04	.368E-01	.638E+01	.[illegible]24E-03	.351E-02	.473E+00	.14[illegible]E+02
[illegible]4[illegible].0	.13[illegible]E-02	.651E-02	.108E-03	.324E-01	.685E+01	.100E-02	.377E-02	.567E+00	.169E+02
64[illegible].	.[illegible]435E-02	.312[illegible]E-0[illegible]	.135E-03	.325E-01	.633E+01	.11[illegible]E-02	.427E-02	.[illegible]91[illegible]E+00	.[illegible]04E+[illegible]

VERSUCH : 17

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 2.1 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 0.62 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.405E+01	.0	.0	.0	.0	.212E-01	.140E+00	.756E+00
39.0	.386E+01	.145E-02	.117E-02	.632E-03	.444E-01	.197E+00	.120E+00	.613E+01
167.0	.354E+01	.307E-02	.351E-02	.107E-02	.343E-01	.370E+00	.158E+00	.116E+02
264.0	.331E+01	.784E-02	.813E-02	.132E-02	.194E-01	.644E+00	.176E+00	.186E+02
346.0	.309E+01	.162E-01	.176E-01	.137E-02	.126E-01	.860E+00	.166E+00	.234E+02
439.0	.232E+01	.275E-01	.166E-01	.119E-02	.948E-02	.103E+01	.160E+00	.270E+02
491.0	.273E+01	.379E-01	.221E-01	.125E-02	.991E-02	.120E+01	.154E+00	.309E+02
579.0	.260E+01	.506E-01	.254E-01	.107E-02	.696E-02	.132E+01	.154E+00	.336E+02
639.0	.239E+01	.614E-01	.299E-01	.939E-03	.676E-02	.151E+01	.149E+00	.380E+02
700.0	.224E+01	.302E-01	.363E-01	.913E-03	.388E-02	.164E+01	.140E+00	.409E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	C03+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.550E-05	.411E-04	.0	.0	.489E+01	.0	.0	.172E+00	.756E+00
39.0	.474E-03	.178E-02	.409E-04	.429E-01	.477E+01	.100E-03	.106E-02	.439E+00	.613E+01
167.0	.961E-03	.265E-02	.115E-03	.632E-01	.473E+01	.101E-02	.209E-02	.764E+00	.116E+02
264.0	.148E-02	.571E-02	.240E-03	.770E-01	.466E+01	.175E-02	.257E-02	.122E+01	.186E+02
346.0	.200E-02	.833E-02	.336E-03	.757E-01	.461E+01	.223E-02	.336E-02	.158E+01	.234E+02
439.0	.250E-02	.978E-02	.426E-03	.641E-01	.456E+01	.299E-02	.360E-02	.197E+01	.270E+02
491.0	.233E-02	.101E-01	.482E-03	.550E-01	.452E+01	.391E-02	.390E-02	.218E+01	.309E+02
579.0	.353E-02	.126E-01	.579E-03	.531E-01	.447E+01	.365E-02	.338E-02	.240E+01	.336E+02
639.0	.405E-02	.147E-01	.637E-03	.498E-01	.443E+01	.507E-02	.380E-02	.274E+01	.380E+02
700.0	.409E-02	.141E-01	.669E-03	.400E-01	.438E+01	.445E-02	.374E-02	.300E+01	.409E+02

VERSUCH : 1

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 2.1 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 0.62 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.647E+01	.0	.0	.0	.0	.428E-01	.214E+00	.525E+00
66.0	.604E+01	.259E-02	.209E-02	.974E-03	.888E-01	.319E+00	.195E+00	.661E+01
132.0	.561E+01	.579E-02	.595E-02	.187E-02	.101E+00	.611E+00	.244E+00	.124E+02
204.0	.523E+01	.151E-01	.140E-01	.209E-02	.648E-01	.951E+00	.238E+00	.172E+02
258.0	.480E+01	.270E-01	.219E-01	.172E-02	.327E-01	.131E+01	.254E+00	.227E+02
322.0	.447E+01	.411E-01	.293E-01	.144E-02	.229E-01	.160E+01	.243E+00	.269E+02
378.0	.416E+01	.645E-01	.380E-01	.134E-02	.224E-01	.184E+01	.231E+00	.309E+02
428.0	.383E+01	.797E-01	.429E-01	.137E-02	.195E-01	.208E+01	.219E+00	.344E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ
0.0	.396E-03	.919E-03	.0	.0	.250E+01	.0	.0	.282E+00	.525E+00
66.0	.198E-02	.395E-02	.609E-04	.587E-01	.244E+01	.416E-03	.122E-02	.738E+00	.661E+01
132.0	.204E-02	.422E-02	.219E-03	.793E-01	.239E+01	.128E-02	.126E-02	.127E+01	.124E+02
204.0	.276E-02	.537E-02	.358E-03	.895E-01	.235E+01	.167E-02	.130E-02	.191E+01	.172E+02
258.0	.362E-02	.725E-02	.509E-03	.738E-01	.230E+01	.195E-02	.162E-02	.241E+01	.227E+02
322.0	.422E-02	.897E-02	.689E-03	.623E-01	.227E+01	.319E-02	.208E-02	.289E+01	.269E+02
378.0	.461E-02	.929E-02	.814E-03	.529E-01	.223E+01	.412E-02	.227E-02	.334E+01	.309E+02
428.0	.479E-02	.935E-02	.879E-03	.422E-01	.220E+01	.495E-02	.242E-02	.374E+01	.344E+02

VERSUCH : 19

GESAMTDRUCK IN REAKTOR: 2.1 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 0.61 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.912E+01	.0	.0	.0	.0	.531E-01	.198E+00	.0
57.0	.841E+01	.346E-02	.280E-02	.134E-02	.137E+00	.329E+00	.268E+00	.608E+01
118.0	.756E+01	.108E-01	.101E-01	.224E-02	.147E+00	.922E+00	.321E+00	.134E+02
176.0	.707E+01	.281E-01	.216E-01	.243E-02	.110E+00	.131E+01	.311E+00	.172E+02
233.0	.643E+01	.419E-01	.358E-01	.238E-02	.796E-01	.181E+01	.307E+00	.226E+02
292.0	.576E+01	.760E-01	.449E-01	.242E-02	.102E+00	.224E+01	.327E+00	.282E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.774E-03	.828E-03	.0	.0	.0	.0	.0	.282E+00	.0
57.0	.190E-02	.557E-02	.126E-03	.103E+00	.0	.899E-03	.146E-02	.874E+00	.608E+01
118.0	.311E-02	.647E-02	.332E-03	.120E+00	.0	.179E-02	.630E-03	.187E+01	.134E+02
176.0	.428E-02	.934E-02	.546E-03	.813E-01	.0	.171E-02	.341E-03	.252E+01	.172E+02
233.0	.621E-02	.129E-01	.894E-03	.676E-01	.0	.183E-02	.226E-03	.335E+01	.226E+02
292.0	.739E-02	.759E-02	.111E-02	.630E-01	.0	.317E-02	.128E-03	.412E+01	.282E+02

VERSUCH : [illegible]

[illegible]DRUCK IM REAKTOR: 4.0 BAR
SA[illegible]STOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 1.65 BAR

ZEIT MIN.	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLU MOL/KG	UMSATZ %
0.	.64[illegible]E+01	.0	.0	.0	.0	.235E-01	.229E+00	.497E+00
90.0	.591E+01	.27[illegible]E-02	.206E-02	.102E-02	.678E-01	.366E+00	.221E+00	.801E+01
120.0	.541E+01	.749E-02	.720E-02	.175E-02	.634E-01	.713E+00	.25[illegible]E+00	.147E+02
150.0	.[illegible]2[illegible]E+01	.101E-01	.975E-02	.184E-02	.515E-01	.834E+00	.256E+00	.152E+02
180.0	.504E+01	.152E-01	.133E-01	.188E-02	.433E-01	.103E+01	.256E+00	.194E+02
210.0	.47[illegible]E+01	.223E-01	.182E-01	.199E-02	.271E-01	.126E+01	.259E+00	.229E+02
250.0	.4[illegible]E+01	.313E-01	.229E-01	.190E-02	.249E-01	.142E+01	.262E+00	.256E+02
280.0	.443E+01	.44[illegible]E-01	.292E-01	.191E-02	.201E-01	.155E+01	.250E+00	.275E+02
320.0	.4[illegible]E+01	.67[illegible]E-01	.366E-01	.171E-02	.157E-01	.169E+01	.247E+00	.301E+02
363.0	.4[illegible]E+01	.513E-01	.43[illegible]E-01	.169E-02	.237E-01	.181E+01	.244E+00	.323E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-O2 MOL/KG	UMSATZ %
.0	.0	.319E-03	.0	.0	.252E+01	.0	.0	.265E+00	.497E+00
90.0	.75[illegible]E-03	.210E-02	.101E-03	.731E-01	.247E+01	.906E-03	.327E-02	.830E+00	.801E+01
122.0	.133E-02	.212E-02	.224E-03	.124E+00	.244E+01	.212E-02	.244E-02	.142E+01	.147E+02
150.0	.142E-02	.228E-02	.293E-03	.112E+00	.242E+01	.255E-02	.[illegible]3[illegible]E-02	.161E+01	.162E+02
180.0	.15[illegible]E-02	.236E-02	.341E-03	.117E+00	.241E+01	.314E-02	.241E-02	.193E+01	.194E+02
218.0	.191E-02	.265E-02	.470E-03	.104E+00	.238E+01	.401E-02	.260E-02	.23[illegible]E+01	.229E+02
250.0	.220E-02	.310E-02	.566E-03	.909E-01	.237E+01	.332E-02	.32[illegible]E-02	.259E+01	.256E+02
[illegible]	.260E-02	.361E-02	.638E-03	.783E-01	.235E+01	.322E-02	.366E-02	.282E+01	.275E+02
[illegible]	.234E-02	.409E-02	.802E-03	.709E-01	.233E+01	.413E-02	.404E-02	.312E+01	.301E+02
363.0	.[illegible]E-02	.35[illegible]E-02	.909E-03	.626E-01	.232E+01	.468E-02	.430E-02	.336E+01	.323E+02

V[illegible] : 21

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 6.9 BAR
[illegible]-PARTIALDRUCK IM REAKTOR: 2.45 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
[illegible]	.647E+01	.612E-04	.131E-03	.150E-04	.0	.193E-01	.224E+00	.409E+00
30.0	.617E+01	.112E-02	.723E-03	.570E-03	.452E-01	.198E+00	.217E+00	.465E+01
61.0	.592E+01	.132E-02	.246E-02	.108E-02	.630E-01	.376E+00	.224E+00	.802E+01
93.0	.567E+01	.479E-02	.449E-02	.141E-02	.563E-01	.541E+00	.243E+00	.112E+02
125.0	.535E+01	.616E-02	.815E-02	.178E-02	.485E-01	.731E+00	.253E+00	.154E+02
169.0	.508E+01	.151E-01	.135E-01	.196E-02	.348E-01	.101E+01	.263E+00	.190E+02
201.0	.486E+01	.200E-01	.168E-01	.210E-02	.242E-01	.119E+01	.267E+00	.217E+02
235.0	.465E+01	.282E-01	.213E-01	.202E-02	.186E-01	.138E+01	.258E+00	.244E+02
265.0	.443E+01	.421E-01	.267E-01	.190E-02	.212E-01	.155E+01	.252E+00	.273E+02
296.0	.427E+01	.503E-01	.307E-01	.184E-02	.255E-01	.169E+01	.245E+00	.294E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
.0	.0	.280E-03	.0	.0	.252E+01	.0	.0	.254E+00	.409E+00
30.0	.43[illegible]-03	.186E-02	.366E-04	.543E-01	.249E+01	.875E-03	.578E-02	.557E+00	.465E+01
61.0	.751E-03	.202E-02	.102E-03	.300E-01	.246E+01	.100E-02	.461E-02	.845E+00	.802E+01
93.0	.81[illegible]-03	.209E-02	.172E-03	.106E+00	.244E+01	.137E-02	.386E-02	.113E+01	.112E+02
125.0	.122[illegible]-02	.224[illegible]-02	.240E-03	.123E+00	.242E+01	.172E-02	.373E-02	.152E+01	.154E+02
169.0	.173[illegible]-02	.261E-02	.347E-03	.114E+00	.240E+01	.159E-02	.374E-02	.190E+01	.190E+02
201.0	.204[illegible]-02	.295E-02	.433E-03	.107E+00	.238E+01	.350E-02	.438E-02	.220E+01	.217E+02
235.0	.237E-02	.364[illegible]-02	.538E-03	.389E-01	.236E+01	.413E-02	.495E-02	.251E+01	.244E+02
265.0	.244[illegible]-02	.400E-02	.632E-03	.766E-01	.234E+01	.573E-02	.597E-02	.282E+01	.273E+02
296.0	.283[illegible]-02	.277[illegible]-02	.676E-03	.664E-01	.233E+01	.682E-02	.747E-02	.305E+01	.294E+02

VERSUCH : 2.

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: [illegible] BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 3.30 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.6[illegible]E+01	.0	.0	.0	.0	.317E-01	.213E+00	.566E+00
27.0	.5[illegible]1E+01	.105E-02	.673E-03	.535E-03	.311E-01	.177E+00	.201E+00	.393E+01
55.0	.591E+01	.251E-02	.220E-02	.975E-03	.690E-01	.359E+00	.221E+00	.800E+01
103.0	.56[illegible]E+01	.522E-02	.489E-02	.142E-02	.591E-01	.583E+00	.239E+00	.120E+02
140.0	.53[illegible]E+01	.347E-02	.689E-02	.153E-02	.492E-01	.763E+00	.253E+00	.152E+02
170.0	.4[illegible]E+01	.152E-01	.139E-01	.199E-02	.327E-01	.108E+01	.259E+00	.200E+02
213.0	.4[illegible]E+01	.224E-01	.178E-01	.200E-02	.273E-01	.123E+01	.259E+00	.223E+02
247.0	.4[illegible]E+01	.320E-01	.223E-01	.200E-02	.192E-01	.143E+01	.260E+00	.255E+02
276.0	.437E+01	.441E-01	.231E-01	.178E-02	.277E-01	.157E+01	.246E+00	.279E+02
300.0	.429E+01	.431E-01	.233E-01	.171E-02	.268E-01	.165E+01	.239E+00	.290E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.0	.222E-03	.0	.0	.253E+01	.0	.0	.261E+00	.566E+00
27.0	.342E-03	.155E-02	.155E-04	.469E-01	.251E+01	.120E-02	.640E-02	.501E+00	.393E+01
55.0	.694E-03	.184E-02	.914E-04	.790E-01	.248E+01	.168E-02	.681E-02	.826E+00	.800E+01
103.0	.10[illegible]E-02	.189E-02	.129E-03	.104E+00	.246E+01	.179E-02	.628E-02	.119E+01	.120E+02
140.0	.13[illegible]E-02	.221E-02	.252E-03	.121E+00	.244E+01	.266E-02	.632E-02	.150E+01	.152E+02
170.0	.13[illegible]E-02	.274E-02	.310E-03	.104E+00	.242E+01	.404E-02	.639E-02	.200E+01	.200E+02
213.0	.190E-02	.312E-02	.443E-03	.962E-01	.240E+01	.341E-02	.645E-02	.226E+01	.223E+02
247.0	.[illegible]E-02	.331E-02	.573E-03	.898E-01	.238E+01	.396E-02	.739E-02	.259E+01	.255E+02
276.0	.242E-02	.290E-02	.638E-03	.798E-01	.237E+01	.546E-02	.831E-02	.285E+01	.279E+02
300.0	.26[illegible]E-02	.22[illegible]E-02	.660E-03	.679E-01	.236E+01	.526E-02	.951E-02	.298E+01	.290E+02

VERSUCH : 23

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 6.9 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 2.38 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLO MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.910E+01	.254E-04	.238E-03	.187E-04	.593E-03	.516E-01	.22EE+00	.0
5.0	.879E+01	.796E-03	.127E-02	.113E-03	.307E-01	.285E+00	.161E+00	.250E+01
61.0	.785E+01	.543E-02	.441E-02	.149E-02	.137E+00	.691E+00	.298E+00	.112E+02
120.0	.724E+01	.152E-01	.133E-01	.231E-02	.151E+00	.112E+01	.329E+00	.167E+02
180.0	.653E+01	.286E-01	.225E-01	.251E-02	.130E+00	.168E+01	.336E+00	.230E+02
235.0	.601E+01	.476E-01	.332E-01	.245E-02	.104E+00	.209E+01	.327E+00	.277E+02
285.0	.571E+01	.701E-01	.419E-01	.249E-02	.119E+00	.228E+01	.332E+00	.305E+02
332.0	.535E+01	.909E-01	.510E-01	.256E-02	.117E+00	.258E+01	.306E+00	.337E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.270E-03	.252E-03	.336E-04	.0	.0	.0	.0	.303E+00	.0
5.0	.339E-03	.131E-02	.113E-03	.389E-01	.0	.147E-03	.496E-03	.614E+00	.250E+01
61.0	.831E-02	.194E-02	.180E-03	.167E+00	.0	.217E-02	.288E-02	.146E+01	.112E+02
120.0	.170E-02	.145E-02	.403E-03	.161E+00	.0	.335E-02	.311E-02	.218E+01	.167E+02
180.0	.197E-02	.201E-02	.567E-03	.126E+00	.0	.465E-02	.368E-02	.308E+01	.230E+02
235.0	.264E-02	.182E-02	.785E-03	.115E+00	.0	.526E-02	.440E-02	.376E+01	.277E+02
285.0	.296E-02	.129E-02	.968E-03	.925E-01	.0	.649E-02	.603E-02	.415E+01	.305E+02
332.0	.308E-02	.567E-03	.110E-02	.450E-01	.0	.710E-02	.626E-02	.447E+01	.337E+02

[illegible] : 24

[illegible] REAKTOR: 4.[illegible] BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 2.43 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
[illegible]	[illegible]	.558E-03	.865E-03	.693E-04	.0	.273E-01	.135E+00	.808E+00
46.0	.396E+01	.651E-03	.449E-03	.317E-03	.325E-01	.116E+00	.122E+00	.410E+01
[illegible]	[illegible]	.166E-02	.152E-02	.765E-03	.378E-01	.212E+00	.141E+00	.775E+01
195.0	.391E+01	.407E-02	.490E-02	.126E-02	.329E-01	.430E+00	.166E+00	.140E+02
[illegible]	[illegible]	.775E-02	.874E-02	.130E-02	.164E-01	.659E+00	.166E+00	.193E+02
[illegible]	[illegible]	.146E-01	.119E-01	.105E-02	.106E-01	.841E+00	.158E+00	.235E+02
[illegible]	[illegible]	.220E-01	.151E-01	.107E-02	.102E-01	.103E+01	.156E+00	.281E+02
[illegible]	[illegible]	.505E-01	.247E-01	.384E-03	.650E-02	.147E+01	.139E+00	.388E+02
[illegible]	[illegible]	.737E-01	.330E-01	.736E-03	.753E-02	.176E+01	.128E+00	.462E+02
[illegible]	[illegible]	.103E+00	.415E-01	.842E-03	.786E-02	.130E+01	.129E+00	.478E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CL87 MOL/KG	9S MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
[illegible]	[illegible]	.110E-03	.0	.0	.489E+01	.0	.0	.190E+00	.808E+00
46.0	.374E-04	.960E-03	.267E-04	.317E-01	.481E+01	.0	.488E-02	.323E+00	.410E+01
95.0	.468E-03	.155E-02	.566E-04	.608E-01	.479E+01	.452E-03	.593E-02	.501E+00	.775E+01
1[illegible].0	.749E-03	.254E-02	.122E-03	.784E-01	.474E+01	.235E-02	.693E-02	.874E+00	.140E+02
279.0	.191E-02	.393E-02	.215E-03	.746E-01	.470E+01	.472E-02	.795E-02	.124E+01	.193E+02
[illegible]	.164E-02	.534E-02	.319E-03	.676E-01	.466E+01	.500E-02	.812E-02	.164E+01	.235E+02
433.0	.205E-02	.698E-02	.373E-03	.616E-01	.463E+01	.556E-02	.948E-02	.195E+01	.281E+02
[illegible]	.309E-02	.105E-01	.537E-03	.496E-01	.453E+01	.583E-02	.108E-01	.261E+01	.388E+02
774.0	.305E-02	.112E-01	.567E-03	.422E-01	.447E+01	.750E-02	.108E-01	.313E+01	.462E+02
[illegible]	.396E-02	.123E-01	.660E-03	.351E-01	.444E+01	.890E-02	.106E-01	.331E+01	.478E+02

[illegible]

[illegible] [illegible] AKTOR: 4.8 BAR
[illegible] PARTIALDRUCK IM REAKTOR: 2.60 BAR

ZEIT MIN	[illegible] MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTEK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	PTST MOL/KG	UMSATZ %
[illegible]	[illegible]+01	.0	.195[illegible]-03	.817[illegible]-04	.0	.580E-01	.216E+00	.0	.942[illegible]
[illegible]	.[illegible]12[illegible]+01	.116E-02	.835E-03	.593E-03	.665E-01	.188E+00	.216[illegible]+00	.231E-03	.548E+01
[illegible]	.[illegible]7[illegible]+01	.34[illegible]-02	.322E-02	.129E-02	.907E-01	.444E+00	.235E+00	.434E-03	.107E+02
[illegible]	.4[illegible]3 +01	.110[illegible]-01	.106E-01	.215E-02	.819E-01	.101E+01	.261E+00	.109[illegible]-02	.290[illegible]+02
[illegible]	.45[illegible]+01	.299E-01	.221E-01	.229E-02	.537E-01	.136E+01	.264E+00	.1[illegible]-02	.254E+02
[illegible]	.4[illegible]+01	.505[illegible]-01	.3[illegible]-01	.169E-02	.325E-01	.170E+01	.[illegible]+00	.229E-02	.305E+02
[illegible]	.373 +01	.78[illegible]-01	.4[illegible]-01	.195E-02	.485E-01	.197E+01	.[illegible]+00	.239[illegible]-02	.35[illegible]+02
[illegible]	.342[illegible]+01	.9[illegible]-01	.451E-01	.159[illegible]-02	.610E-01	.219E+01	.215E+00	.263E-02	.390E+02

ZEIT MIN	[illegible] MOL/KG	[illegible]3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	BSME MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PTME MOL/KG	PROD.-[illegible] MOL/KG	UMSATZ %
[illegible]	.4[illegible]1 -[illegible]	.[illegible]	.0	.204E+01	.0	.0	.338E-04	.395E+00	.942E+00
[illegible]	.1[illegible]4 -[illegible]	.4[illegible]4[illegible]-03	.930E-01	.206[illegible]+01	.121E-02	.142[illegible]-02	.259[illegible]-02	.552[illegible]+00	.548[illegible]+01
[illegible]	.[illegible] -[illegible]2	.126[illegible]-03	.136E+00	.297E+01	.214E-02	.273E-02	.434[illegible]-02	.991[illegible]+00	.107E+02
[illegible]	.274[illegible]-[illegible]	.316[illegible]-03	.122[illegible]+00	.295[illegible]+01	.470[illegible]-02	.229E-02	.517E-02	.192[illegible]+01	.290E+02
[illegible]	.[illegible]29 -[illegible]	.554E-03	.116[illegible]+00	.204E+01	.481E-02	.230E-02	.616[illegible]-02	.251[illegible]+01	.254E+02
[illegible]	.4[illegible]-[illegible]	.73[illegible]-0[illegible]	.10[illegible]+00	.292[illegible]+01	.659E-0[illegible]	.253[illegible]-02	.633[illegible]-02	.303E+01	.30[illegible]+02
[illegible]	.21 -[illegible]	.[illegible]43[illegible]-0[illegible]	.923E-01	.291E+01	.762E-02	.448E-02	.6[illegible]-02	.256[illegible]+01	.353E+02
[illegible]	.11[illegible] -[illegible]	.[illegible]75[illegible]-03	.747[illegible]-01	.290[illegible]+01	.867E-02	.[illegible]28E-02	.637[illegible]-02	.327E+01	.390[illegible]+02

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 4.8 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 2.75 BAR

ZEIT SEK	H2O MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLR MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	PTST MOL/KG	UMSATZ %
[illegible]	.407E+01	.272E-02	.277E-04	.0	.0	.220E-01	.175E+00	.0	.159E+01
3[illegible]	.217E+01	.330E-03	.667E-03	.249E-03	.219E-01	.102E+00	.158E+00	.0	.489E+01
1[illegible]	.356E+01	.233E-02	.221E-02	.932E-03	.428E-01	.274E+00	.162E+00	.441E-03	.112E+02
1[illegible]	.311E+01	.369E-02	.741E-02	.150E-02	.350E-01	.583E+00	.179E+00	.990E-03	.189E+02
2[illegible]	.276E+01	.173E-01	.141E-01	.142E-02	.160E-01	.876E+00	.171E+00	.149E-02	.256E+02
2[illegible]	.244E+01	.321E-01	.206E-01	.134E-02	.979E-02	.113E+01	.159E+00	.262E-02	.318E+02
4[illegible]	.227E+01	.478E-01	.267E-01	.132E-02	.860E-02	.123E+01	.149E+00	.219E-02	.344E+02
5[illegible]	.197E+01	.700E-01	.323E-01	.129E-02	.543E-02	.147E+01	.136E+00	.220E-02	.402E+02
6[illegible]	.181E+01	.839E-01	.371E-01	.101E-02	.400E-02	.157E+01	.129E+00	.241E-02	.428E+02

ZEIT SEK	PTAL MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	BSME MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PTME MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
[illegible]	.110E-04	.0	.0	.399E+01	.0	.0	.149E-02	.213E+00	.159E+01
3[illegible]	.677E-03	.255E-04	.377E-01	.402E+01	.680E-02	.612E-02	.369E-02	.352E+00	.489E+01
1[illegible]	.263E-02	.887E-04	.995E-01	.406E+01	.887E-02	.466E-02	.679E-02	.650E+00	.112E+02
1[illegible]	.389E-02	.200E-03	.938E-01	.404E+01	.891E-02	.324E-02	.915E-02	.115E+01	.189E+02
2[illegible]	.544E-02	.331E-03	.763E-01	.402E+01	.132E-01	.350E-02	.996E-02	.165E+01	.256E+02
2[illegible]	.732E-02	.405E-03	.745E-01	.401E+01	.111E-01	.431E-02	.996E-02	.207E+01	.318E+02
4[illegible]	.927E-02	.276E-03	.653E-01	.402E+01	.137E-01	.561E-02	.110E-01	.229E+01	.344E+02
5[illegible]	.106E-01	.562E-03	.520E-01	.401E+01	.148E-01	.604E-02	.107E-01	.272E+01	.402E+02
6[illegible]	.136E-01	.684E-03	.410E-01	.401E+01	.168E-01	.708E-02	.113E-01	.294E+01	.428E+02

VERSUCH 1 : 27

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 3.8 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 1.44 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLC MOL/KG	PTST MOL/KG	UMSAT. %
.0	.1[illegible]+01	.156E-04	.120E-04	.629E-05	.0	.569E-02	.756E-01	.0	.117E+01
67.0	.177E+01	.253E-03	.113E-03	.865E-05	.162E-01	.314E-01	.778E-01	.0	.436E+01
353.0	.159E+01	.698E-03	.484E-03	.356E-03	.713E-02	.741E-01	.762E-01	.C	.663E+01
507.0	.125E+01	.153E-02	.290E-02	.740E-03	.409E-02	.228E+00	.826E-01	.197E-03	.155E+02
826.0	.971E+00	.974E-02	.700E-02	.572E-03	.408E-02	.420E+00	.721E-01	.635E-03	.254E+02
1190.0	.630E+00	.212E-01	.197E-01	.536E-03	.414E-02	.591E+00	.513E-01	.736E-03	.333E+02
1624.0	.[illegible]+00	.365E-01	.141E-01	.257E-03	.494E-02	.739E+00	.356E-01	.155E-02	.402E+02
2137.0	.[illegible]-01	.544E-01	.131E-01	.295E-03	.409E-02	.833E+00	.216E-01	.136E-02	.448E+02

ZEIT MIN	PTAP MOL/KG	[illegible]3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	BSM. MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PTMF MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSAT. %
.0	.0	.349E-05	.0	.577E+01	.0	.0	.537E-02	.959E-01	.117E+01
67.0	.[illegible]	.237E-04	.156E-01	.583E+01	.407E-02	.150E-03	.617E-02	.193 +00	.438E+01
353.0	.111E-02	.312E-04	.283E-01	.595E+01	.511E-02	.129E-02	.730E-02	.222E+00	.658E+01
507.0	.332E-02	.687E-04	.405E-01	.598E+01	.825E-02	.113E-02	.792E-02	.483 +00	.155E+02
826.0	.747E-02	.163E-03	.406E-01	.601E+01	.133E-01	.204E-02	.846E-02	.814 +00	.254E+02
1190.0	.17[illegible]-01	.222E-03	.590E-01	.606E+01	.162E-01	.324E-02	.100E-01	.112E+01	.333E+02
1624.0	.207E-01	.275E-03	.256E-01	.613E+01	.212E-01	.370E-02	.104E-01	.141E+01	.409E+02
2137.0	.1[illegible]-01	.267E-0[illegible]	.306E-01	.623E+01	.191E-01	.408E-02	.122E-01	.160 +01	.448E+02

VERSUCH : 2

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 1.0 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 0.10 BAR

ZEIT MIN	O-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	O-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.906E+01	.256E-03	.140E-03	.0	.0	.694E-01	.212E+00	.754E-01
15.0	.895E+01	.901E-03	.468E-03	.957E-04	.947E-02	.115E+00	.254E+00	.102E+01
60.0	.835E+01	.157E-02	.579E-03	.305E-03	.565E-01	.137E+00	.240E+00	.202E+01
115.0	.851E+01	.192E-02	.101E-02	.654E-03	.100E+00	.252E+00	.243E+00	.414E+01
180.0	.845E+01	.246E-02	.179E-02	.107E-02	.121E+00	.306E+00	.241E+00	.541E+01
255.0	.826E+01	.520E-02	.412E-02	.135E-02	.141E+00	.515E+00	.264E+00	.868E+01
330.0	.773E+01	.750E-02	.683E-02	.172E-02	.134E+00	.710E+00	.280E+00	.115E+02
405.0	.737E+01	.113E-01	.954E-02	.195E-02	.107E+00	.927E+00	.306E+00	.147E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO2+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CL3Z MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.323E-04	.114E-04	.246E-04	.0	.0	.0	.0	.345E+00	.754E-01
15.0	.219E-03	.267E-02	.139E-04	.0	.0	.0	.114E-03	.447E+00	.102E+01
60.0	.324E-02	.138E-01	.183E-04	.569E-02	.0	.0	.792E-04	.534E+00	.202E+01
115.0	.764E-02	.304E-01	.493E-04	.477E-02	.0	.441E-04	.778E-04	.788E+00	.414E+01
180.0	.131E-01	.466E-01	.851E-04	.429E-02	.0	.191E-03	.717E-04	.951E+00	.541E+01
255.0	.301E-01	.965E-01	.133E-03	.586E-02	.0	.291E-03	.782E-04	.138E+01	.868E+01
330.0	.535E-01	.623E-01	.296E-03	.102E-01	.0	.345E-03	.101E-03	.175E+01	.115E+02
405.0	.735E-01	.758E-01	.399E-03	.135E-01	.0	.258E-03	.204E-03	.219E+01	.147E+02

VERSUCH : 29

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 6.9 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 1.21 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.704E+01	.439E-03	.461E-03	.359E-04	.0	.554E-01	.267E+00	.341E+00
15.0	.663E+01	.159E-02	.121E-02	.691E-03	.787E-01	.197E+00	.273E+00	.380E+01
60.0	.776E+01	.559E-02	.486E-02	.166E-02	.140E+00	.629E+00	.294E+00	.102E+02
100.0	.738E+01	.126E-01	.117E-01	.238E-02	.143E+00	.102E+01	.330E+00	.154E+02
140.0	.683E+01	.235E-01	.199E-01	.257E-02	.125E+00	.143E+01	.346E+00	.203E+02
180.0	.623E+01	.403E-01	.296E-01	.274E-02	.966E-01	.183E+01	.344E+00	.257E+02
210.0	.690E+01	.555E-01	.361E-01	.280E-02	.908E-01	.206E+01	.340E+00	.279E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAK MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CL8Z MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.194E-03	.363E-03	.0	.0	.0	.0	.622E-04	.354E+00	.341E+00
15.0	.420E-03	.123E-02	.236E-04	.783E-01	.0	.0	.560E-02	.627E+00	.380E+01
60.0	.103E-02	.220E-02	.188E-03	.149E+00	.0	.270E-02	.292E-02	.135E+01	.102E+02
100.0	.157E-02	.223E-02	.351E-03	.159E+00	.0	.471E-02	.241E-02	.202E+01	.154E+02
140.0	.213E-02	.237E-02	.518E-03	.147E+00	.0	.432E-02	.235E-02	.270E+01	.203E+02
180.0	.247E-02	.249E-02	.668E-03	.131E+00	.0	.488E-02	.235E-02	.355E+01	.257E+02
210.0	.301E-02	.272E-02	.565E-03	.139E+00	.0	.773E-02	.251E-02	.377E+01	.279E+02

VERSUCH : 3

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 1,0 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 0,10 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
0,0	.4[illegible]E+01	.743E-03	.562E-03	.628E-04	.0	.249E-01	.146E+00	.983E+00
60,0	.394E+01	.992E-03	.515E-03	.332E-03	.371E-01	.999E-01	.124E+00	.370E+01
140,0	.373E+01	.159E-02	.142E-02	.669E-03	.512E-01	.212E+00	.142E+00	.744E+01
240,0	.355E+01	.335E-02	.393E-02	.107E-02	.404E-01	.418E+00	.162E+00	.129E+02
320,0	.348E+01	.579E-02	.636E-02	.125E-02	.262E-01	.542E+00	.177E+00	.165E+02
420,0	.316E+01	.114E-01	.100E-01	.143E-02	.196E-01	.745E+00	.169E+00	.214E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAL MOL/KG	CO2+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-72 MOL/KG	UMSATZ %
0,0	.0	.0	.0	.0	.438E+01	.0	.0	.187E+00	.983E+00
60,0	.622E-03	.340E-02	.0	.159E-01	.485E+01	.0	.275E-03	.309E+00	.370E+01
140,0	.169E-02	.676E-02	.536E-04	.271E-01	.481E+01	.0	.268E-03	.519E+00	.744E+01
240,0	.329E-02	.114E-01	.125E-03	.333E-01	.474E+01	.0	.209E-03	.873E+00	.129E+02
320,0	.484E-02	.164E-01	.190E-03	.443E-01	.472E+01	.271E-03	.292E-03	.110E+01	.165E+02
420,0	.608E-02	.192E-01	.238E-03	.474E-01	.468E+01	.646E-03	.938E-03	.143E+01	.214E+02

VERSUCH : 31

GESAMTDRUCK IM REAKTOR: 1.0 BAR
SAUERSTOFFPARTIALDRUCK IM REAKTOR: 0.09 BAR

ZEIT MIN	P-X MOL/KG	TPS MOL/KG	TAS MOL/KG	TA MOL/KG	PTLK MOL/KG	P-TS MOL/KG	PTLD MOL/KG	UMSATZ %
0.0	.645E+01	.914E-03	.356E-03	.0	.0	.199E-01	.219E+00	.453E+00
30.0	.644E+01	.538E-03	.294E-03	.313E-03	.216E-01	.563E-01	.183E+00	.901E+00
100.0	.625E+01	.121E-02	.654E-03	.504E-03	.691E-01	.149E+00	.181E+00	.354E+01
170.0	.602E+01	.218E-02	.169E-02	.897E-03	.926E-01	.277E+00	.201E+00	.672E+01
240.0	.576E+01	.347E-02	.357E-02	.134E-02	.961E-01	.451E+00	.219E+00	.103E+02
310.0	.559E+01	.571E-02	.596E-02	.156E-02	.824E-01	.562E+00	.227E+00	.126E+02
367.0	.533E+01	.881E-02	.863E-02	.169E-02	.718E-01	.737E+00	.237E+00	.160E+02

ZEIT MIN	PTST MOL/KG	PTAN MOL/KG	CO3+ MOL/KG	TOLU MOL/KG	CLBZ MOL/KG	BS MOL/KG	BZAL MOL/KG	PROD.-02 MOL/KG	UMSATZ
0.0	.0	.232E-03	.0	.0	.253E+01	.0	.0	.253E+00	.453E+00
30.0	.598E-03	.336E-02	.0	.130E-02	.251E+01	.0	.895E-04	.292E+00	.901E+00
100.0	.332E-02	.133E-01	.317E-04	.333E-02	.248E+01	.0	.741E-04	.508E+00	.354E+01
170.0	.958E-02	.315E-01	.898E-04	.776E-02	.245E+01	.0	.415E-04	.739E+00	.672E+01
240.0	.167E-01	.390E-01	.168E-03	.260E-01	.241E+01	.0	.626E-04	.111E+01	.103E+02
310.0	.260E-01	.433E-01	.229E-03	.326E-01	.239E+01	.0	.125E-03	.134E+01	.126E+02
367.0	.327E-01	.552E-01	.312E-03	.513E-01	.237E+01	.246E-03	.115E-03	.166E+01	.160E+02

A 2: Abschätzungen zur spezifischen Austauschfläche a und zum Stoffübergangskoeffizienten k_L

Zur Abschätzung des Stofftransporteinflusses auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs werden die charakteristischen Transportparameter spez. Austauschfläche a und Stoffübergangskoeffizient k_L benötigt. Sie können anhand von Korrelationen einzeln bestimmt werden. Die für die Berechnungen erforderlichen Stoffdaten des Reaktionssystems und Reaktorkenngrößen sind in Tabelle A 2.1 enthalten.

Tabelle A 2.1: Stoffdaten[1)] und Reaktorkenngrößen zur Berechnung von k_L und a

Diffusionskoeffizient von Sauerstoff	D_i	$5.63\ 10^{-5}$	cm^2/s
Reaktordurchmesser	d_r	8.8	cm
Rührerdurchmesser	d_s	4.0	cm
Flüssigkeitshöhe ohne Begasung	H_L	9.0	cm
Rührerdrehzahl	N	22.5	1/s
Leerrohrgeschwindigkeit des Gasvolumenstroms	u_{sG}	0.192	cm/s
Volumen der Flüssigkeit	V	350.0	cm^3
Volumenstrom des Gases	$\dot{V}_{gas}$	11.7	cm^3/s
Aufstiegsgeschwindigkeit der freien Blasen /58/	v_s	26.5	cm/s
Rührerblatthöhe	w_i	1.0	cm
Dynamische Viskosität von p-Xylol	μ_L	$2.90\ 10^{-3}$	g/s cm
Dichte der Luft	ρ_G	0.001	g/cm^3
Dichte von p-Xylol	ρ_L	0.86	g/cm^3
Dichte von Chlorbenzol	ρ_L	1.1	g/cm^3
Oberflächenspannung von p-Xylol	σ_L	19.2	$cm \cdot g/s^2$

[1)] Die Stoffdaten beziehen sich auf eine Temperatur von 100 °C und sind aus /47,55/ entnommen.

Berechnung von Stoffübergangskoeffizient und Austauschfläche

Die im folgenden benutzte Korrelation zur Bestimmung der spez. Austauschfläche a wurde von Shridhar und Potter /59/ aus Absorptionsmessungen, die bei ähnlichen geometrischen Verhältnissen und mit demselben Rührertyp wie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, abgeleitet:

$$a = 1.44 \cdot \left[\frac{(P_g/V)^{0.4} \cdot \rho_L^{0.2}}{\sigma_L^{0.6}} \right] \cdot \left(\frac{u_{sG}}{v_s} \right) \cdot \left(\frac{E_T}{P_g} \right) \qquad (a - 1)$$

Nicht direkt zugängliche Größen sind die Energiezufuhr durch das Rühren P_g und die Gesamtenergiezufuhr E_T.

P_g läßt sich anhand der Korrelation von Michel und Miller /60/ abschätzen:

$$P_g = 0.706 \left[\frac{P_o^2 \cdot N \cdot d_s^3}{\dot{V}_{gas}^{0.56}} \right]^{0.45} \qquad (a - 2)$$

P_o, der Energieaufwand zum Rühren einer nicht begasten Flüssigkeit, kann aus der charakteristischen Leistungszahl berechnet werden

$$N_o = \alpha \, (w_i/d_s)^{\beta} = \frac{P_o}{\rho_L \cdot N^3 \cdot d_s^5} \qquad (a - 3)$$

Für eine 6-Blatturbine gilt: $\alpha = 23.7$, $\beta = 1.07$

Die Gesamtenergiezufuhr E_T berücksichtigt außer der Energiezufuhr durch den Rührer P_g auch die kinetische Energie des Gases P_k und die Volumenarbeit P_q

$$E_T = P_g + P_q + P_k \qquad (a - 4)$$

$$P_q = \rho_L \cdot g \cdot H_L \cdot \dot{V}_{gas} \qquad (a - 5)$$

$$P_k = 0.5 \cdot \dot{V}_{gas} \cdot \rho_g \cdot u^2 \qquad (a - 6)$$

P_k wurde gleich Null gesetzt, weil die Gaszufuhr nicht innerhalb der Flüssigkeit erfolgte und u, die Geschwindigkeit der Gaszufuhr in der Flüssigkeit somit gleich Null war.

Der Gesamtfehler in der Bestimmung der Austauschfläche a resultiert im wesentlichen aus dem Fehler zur Abschätzung der Energiezufuhr P_g, die mit einer Unsicherheit von ca. $\pm$ 30 % behaftet ist.

Für die Stoffübergangszahl k_L wird von Dierendonck /61/ die Beziehung

$$k_L = 0.42 \left[\frac{\mu_L \cdot g}{\rho_L}\right]^{\frac{1}{3}} \cdot \left[\frac{D_i \cdot \rho_L}{\rho_L}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (a - 7)$$

angegeben. In unverdünnten Flüssigkeiten ist k_L praktisch unabhängig von der Rührerdrehzahl, da die für den Stoffübergang bedeutsame Blasengröße kaum durch die Rührerdrehzahl beeinflußt wird.

Aus den Korrelationen wurden folgende Werte erhalten:

P_g = 2.96 W

P_o = 5.39 W

P_q = 0.009 W

E_T = 2.97 W

a = 1.89 1/cm

k_L = 0.08 cm/s

ak_L = 0.15 1/s

Anhang A 3: Ableitung des allgemeinen Geschwindigkeitsansatzes für die Metallsalz-katalysierte Kohlenwasserstoff-Oxidation

Zunächst werden die Geschwindigkeitsausdrücke für die durch thermischen Hydroperoxid-Zerfall initiierte Kohlenwasserstoff-Oxidation hergeleitet und anschließend auf die katalytische Reaktion übertragen.
Bei der Flüssigphasenoxidation kommen folgende Gleichungen zur Anwendung:

$$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_a} RO_2^{\cdot} \qquad (a - 8)$$

als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion folgt

$$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_p} ROOH + R^{\cdot} \qquad (a - 9)$$

bei hohem Sauerstoffpartialdruck, wenn $[RO_2^{\cdot}] \gg [R^{\cdot}]$, erfolgt der Kettenabbruch über

$$2\ RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_t} \text{Produkte} + O_2 \qquad (a - 10)$$

Im quasistationären Zustand ist die Ketteninitiierungsgeschwindigkeit gleich der Kettenabbruchsgeschwindigkeit

$$r_i = 2 \cdot k_t\ [RO_2^{\cdot}]^2, \qquad (a - 11)$$

so daß für die Verbrauchsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs folgt

$$-\frac{d\,[RH]}{dt} = k_p \cdot [RH] \cdot (r_i / 2\ k_t)^{1/2} \qquad (a - 12)$$

Initiierung über einen unimolekularen Hydroperoxid-Zerfall

$$ROOH \xrightarrow{k_d} RO^{\cdot} + HO^{\cdot} \qquad (a - 12)$$

und den sich anschließenden Reaktionen

$$RO^{\cdot} + RH \longrightarrow ROH + R^{\cdot} \qquad (a - 13)$$

$$HO^{\cdot} + RH \longrightarrow H_2O + R^{\cdot} \qquad (a - 14)$$

führt unter den obengenannten Bedingungen a-8 bis a-9 für die Gesamtbilanz der Radialkonzentration zum Ausdruck

$$2\, k_d\, [ROOH] = 2\, k_t\, [ROO^\cdot]^2 \qquad (a - 15)$$

Für quasistationäre Hydroperoxidkonzentrationen gilt ferner

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_p \cdot [ROO^\cdot] - k_d \cdot [ROOH] = 0 \qquad (a - 16)$$

Aus a-15 und a-16 folgt

$$[ROO^\cdot] = k_p \cdot [RH]/k_t \qquad (a - 17)$$

$$[ROOH] = k_p^2\, [RH]^2/k_t\, k_d \qquad (a - 18)$$

Die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs erfolgt auf zwei Wegen:

a) über die Reaktion der $HO^\cdot$ und $RO^\cdot$-Radikale, wobei zwei Mole Kohlenwasserstoff pro Mol zersetztem Hydroperoxid verbraucht werden;

b) über die Reaktion der Peroxyradikale, wobei ein Mol Kohlenwasserstoff pro Mol zersetztem Hydroperoxid verbraucht wird, so daß für die Umsetzungsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs folgt

$$-\frac{d[RH]}{dt} = 3\, k_d\, [ROOH] = \frac{3\, k_p^2}{k_t} \cdot [RH]^2 \qquad (a - 19)$$

Wenn n gleich der durchschnittlichen Anzahl initiierender Radikale pro Molekül zersetztem Hydroperoxid und f gleich dem Anteil des durch $RO_2^\cdot$ - Angriff umgesetzten Kohlenwasserstoffs ist, dann läßt sich über

$$-f \cdot d\,[RH]/dt = k_p \cdot [ROO^\cdot]\,[RH] \text{ und} \qquad (a - 20)$$

$$-n \cdot d\,[RH]/dt = 2\, k_t\, [ROO^\cdot]^2 \qquad (a - 21)$$

folgender allgemeiner Geschwindigkeitsausdruck formulieren:

$$-\frac{d[RH]}{dt} = \frac{n \cdot k_p^2}{f\ 2\ k_t}\, [RH]^2 \qquad (a - 22)$$

Erfolgt die Initiierung über einen bimolekularen Hydroperoxid-Zerfall, so ist n = 1 und f = 2/3

$$2\ ROOH \xrightarrow{k_d} RO^{\cdot} + ROO^{\cdot} + H_2O \qquad (a - 23)$$

daraus folgt für den Geschwindigkeitsausdruck

$$\frac{d[RH]}{dt} = \frac{3\ k_p^2}{4\ k_t}\ [RH]^2 \qquad (a - 24)$$

Für die kobaltkatalysierte Umsetzung des Hydroperoxids sind zwei Reaktionsabläufe denkbar:

1. über einen Redox-Zyklus

$$ROOH + Co^{II} \longrightarrow RO^{\cdot} + Co^{III}(OH)$$

$$ROOH + Co^{III}(OH) \longrightarrow ROO^{\cdot} + Co^{II} + H_2O$$

$$2\ ROOH \xrightarrow{Co^{II}/Co^{III}} RO^{\cdot} + ROO^{\cdot} + H_2O$$

der in summa Gleichung a-23 entspricht und zum Geschwindigkeitsausdruck a-24 führt;

2. über eine Oxidation des Kobalts durch das Hydroperoxid

$$ROOH + Co^{II} \longrightarrow RO^{\cdot} + Co^{III}(OH)$$

und anschließender Reduktion des Kobalts durch den Kohlenwasserstoff

$$RH + Co^{III}(OH) \longrightarrow Co^{II} + H_2O + R^{\cdot} \xrightarrow{O_2} RO_2^{\cdot}$$

Das Ergebnis stimmt mit Gleichung a-13 überein und führt, da $n = 2$ und $f = 1/3$ ist, zum Geschwindigkeitsausdruck a-19.

Anhang A 4: Ergänzende Unterlagen zur Hochdruckflüssigkeits-chromatographie

In Tabelle A 4.1 sind die zur Berechnung der Produktmengen erforderlichen Eichfaktoren aufgelistet.

Tabelle A 4.1: Eichfaktoren zur Bestimmung der Reaktionsprodukte am Hochdruckflüssigkeitschromatographen

Substanz	Eichfaktoren F x 10^4
Terephthalsäure	0.042
Terephthalaldehydsäure	0.019
Terephthaldialdehyd	0.018
p-Toluylalkohol	1.51
p-Toluylsäure	0.053
p-Toluylaldehyd	0.020
Benzoesäure	0.040
Benzaldehyd	0.020
Kobalt(III)	0.002
p-Xylolhydroperoxid	0.25
p-Pertoluylsäure	0.073
Toluol	0.28 [1)]
p-Toluylsäuremethylester	0.017
p-Xylol	1.10
p-Kresol	1.05
p-Toluylsäureanhydrid	0.0057 [1)]
p-Toluylsäure-p-toluylester	0.017 [1)]
Chlorbenzol	0.52
Benzoesäuremethylester	0.38

Die in Tabelle A 4.1 angegebenen Faktoren ermöglichen aus den gemessenen Flächen A nach

$$c_i = A \cdot F \cdot (m_{Probe} + m_{Lsgm.})$$

die Substanzmenge in der Probe zu bestimmen.

---

[1] Bezogen auf 4 µl eingespritztes Probenvolumen; alle übrigen gelten für 1 µl.

A 5: Spezifikationsliste

Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	technische Daten
1	1	Druckminderer	Dräger Lübeck	Labor 1ST	200 - 1 bar
2	1	Druckminderer	Messer Griesheim	Sauerstoff Wik A	200 - 1 bar
3	2	Durchflußmesser	Brooks	1355 - 8506	6 - 66 l/h 1 bar bis max. 25 bar
4	1	Dreiwegehahn	Böhmer		
5	1	Reaktor	Büchi - Uster	I 0.5 l	max. 12 bar/200 °C
6	1	Rührmotor	Büchi - Uster	Stopfbuchslos	0 - 1360 rpm
7	1	Rückflußkühler	Werkstätten RUB	Intensivkühler	bis max. 25 bar
8	1	Druckregler	Veriflow		
9	1	Sauerstoffanalysator	Hartmann & Braun	Magnos 2T	0 - 100 Vol % O_2
10	1	Durchflußmesser	Rota	Rotameter	11 - 252 l/h 1 bar
11	1	Umwälzthermostat	Lauda	N-D 8/17	1470 W
12	1	Temperaturregler	Hartmann & Braun	ML	2 - 250 °C
13	1	Temperaturregler	Hartmann & Braun	RMYZ - 20	20 - 250 °C
14	2	Heizkabel	Monette		180 Ohm/m
15	2	Hochdruckpumpen	Waters GmbH	M-6000 A	0.1-10 ml/min, 400 bar
16	2	Einspritzblöcke	Waters GmbH	U-6K	bis 2 ml
17	2	Trennsäulen	Merck	Li Chrosorb RP18	L = 25 cm, $\emptyset_i$ = 0.4 cm
18	1	UV-Detektor	Perkin - Elmer	LC 15	Hg-Licht 254 nm
19	1	UV-Detektor	Kontron Technik	153	Hg-Licht 254 nm
20	2	Umwälzthermostaten	Lauda	DB/D8/17	1470 W

Lebenslauf

Persönliche Daten	
7.4.1949	geboren in Recklinghausen als Sohn des Monteurs Heinz Jacobi und seiner Ehefrau Sonja, geb. Harnischmacher
1970	Heirat mit der Verwaltungsangestellten Bärbel, geb. Lammermann, eine Tochter
Schulausbildung	
1.4.55 - 16.3.63	Besuch der Volksschule in Recklinghausen
1.4.63 - 16.3.66	Besuch der Berufsschule in Marl
1.4.66 - 24.1.70	Besuch der Berufsaufbauschule in Recklinghausen
1.4.70 - 7.6.73	Besuch des Abendgymnasiums in Gelsenkirchen
Juni 1973	Reifeprüfung
Berufsausbildung	
1.4.63 - 31.3.66	Chemiefacharbeiterlehrling bei den Chemischen Werken in Marl-Hüls
März 1966	Lehrabschlußprüfung
1.4.66 - 9.1.70	Chemiefacharbeiter bei den Chemischen Werken in Marl-Hüls
Akademische Ausbildung	
Oktober 1973	Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum als Chemiestudent
Oktober 1975	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
November 1977 bis November 1978	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. M. Baerns und der Betreuung von Dr. G. Bub über "Untersuchungen zur Luftoxidation von flüssigem p-Xylol"
November 1978	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Februar 1979	Beginn der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Betreuung von Prof. Dr. M. Baerns

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545/8791